

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERINGУДК 661.85
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-3-237-245>Поступила в редакцию 03.02.2025
Received 03.02.2025**О. Б. Дормешкин, М. С. Мохорт, А. Н. Гаврилюк, А. И. Клындюк, А. А. Бышик***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА НАТРИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$**

Аннотация. Представлены новые научные данные о растворимости гексафторсиликата натрия в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в интервале изменения содержания ортофосфорной кислоты 40–65 мас.% в изотермических и политермических условиях. Установлено снижение растворимости гексафторсиликата натрия в растворах ортофосфорной кислоты, при увеличении ее содержания от разбавленных до концентрированных растворов на всем интервале изменения температуры от 20 до 80 °С. Данное явление, по мнению авторов, обусловлено снижением количества растворителя (H_2O) по мере возрастания концентрации кислоты, а также ростом числа молекул воды для гидратации ионов, в частности $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$, образующихся при диссоциации молекул ортофосфорной кислоты, диполи которых не участвуют в процессе растворения соли. Изменение содержания кислоты оказывает значительно большее влияние на изменение растворимости по сравнению с температурой, что позволило сделать вывод о том, что обесфторивание концентрированных растворов ортофосфорной кислоты предпочтительнее, поскольку позволяет достичь более высокой степени обесфторивания при использовании в качестве осадительного реагента солей щелочных металлов. Анализ представленных данных по влиянию температуры и содержания ортофосфорной кислоты является основанием для последующего выбора оптимальных условий осуществления технологического процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения с использованием солей щелочных металлов и прогнозирования достигаемого остаточного содержания фторид-ионов.

Ключевые слова: ортофосфорная кислота, кремнефторид натрия, фтор-ион, растворимость, обесфторивание, изотермы, политермы, равновесие, кинетика

Для цитирования. Исследование растворимости гексафторсиликата натрия в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ / О. Б. Дормешкин, М. С. Мохорт, А. Н. Гаврилюк [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 3. – С. 237–245. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-3-237-245>

O. B. Dormeshkin, M. S. Mokhart, A. N. Hauryliuk, A. I. Klyndyuk, A. A. Byshyk*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***SOLUBILITY STUDY SODIUM HEXAFLUOROSILICATE
IN THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$**

Abstract. New scientific data on the solubility sodium hexafluorosilicate in the $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system in the range of changes in the content of orthophosphoric acid 40–65 wt.% under isothermal and polythermal conditions are presented. A decrease in the solubility of sodium hexafluorosilicate in solutions of orthophosphoric acid was established, with an increase in its concentration from dilute to content solutions over the entire range of temperature changes from 20 to 80 °C. This phenomenon, according to the authors, is due to a decrease in the amount of solvent (H_2O) as the concentration of the acid increases on the one hand, as well as an increase in the number of water molecules for ion hydration, in particular $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ formed during the dissociation of orthophosphoric acid molecules, the dipoles of which do not participate in the process of salt dissolution. A change in the content of an acid has a much greater effect on the change in solubility compared to temperature, which led to the conclusion that defluorination of concentrated solutions of orthophosphoric acid is more preferable, since it allows to achieve a higher degree of defluorination when using alkali metal salts as a precipitating reagent. The analysis of the presented data on the effect of temperature and content of orthophosphoric acid is the basis for the subsequent selection of optimal conditions for the technological process of defluorination of extractive phosphoric acid by the method of precipitation using alkali metal salts and the prediction of the achieved residual content of fluoride ions.

Keywords: orthophosphoric acid, sodium hexafluorosilicate, fluoro-ion, solubility, defluorination, isotherms, polytherms, equilibrium, kinetics

For citation. Dormeshkin O. B., Mokhart M. S., Hauryliuk A. N., Klyndyuk A. I., Byshyk A. A. Solubility study sodium hexafluorosilicate in the system $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 3, pp. 237–245 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-3-237-245>

Введение. Одним из перспективных и востребованных на мировом рынке видов химической продукции являются технические, кормовые и пищевые фосфаты, представляющие неорганические соли фосфорной кислоты. Так, по данным Data Bridge Market Research, объем рынка кормовых фосфатов в 2024 г. оценивался в 2,82 млрд долларов США и, как ожидается, достигнет 3,43 млрд долларов США к 2029 г. [1]. Растущая угроза заболеваний скота, быстрая урбанизация и рост спроса на мясную и молочную продукцию еще больше увеличат темпы роста. Мировой спрос на рынке пищевых фосфатов к 2032 г., согласно прогнозам, достигнет почти 200 млн долларов США по сравнению с 20 млн долларов США в 2023 г., а среднегодовой темп роста составит 7,28 % [2].

В связи с высокими требованиями к качеству исходной ортофосфорной кислоты, в частности по содержанию примесей, до последнего времени для получения фосфатных солей использовалась главным образом термическая фосфорная кислота (ТФК). Однако, несмотря на ее высокое качество, начиная с 80-х гг. XX в. производство ТФК неуклонно сокращается, так как является энергоемким, дорогостоящим и экологически опасным [3–5]. Так, на территории России в настоящее время производство ТФК прекращено полностью. Снижение мощностей производств термической кислоты привело к поиску новых методов получения очищенной фосфорной кислоты. Согласно прогнозам Future Market Insights (FMI) в период с 2023 по 2033 г. мировой спрос на очищенную кислоту будет расти на 4,7 % ежегодно. Сдерживающими факторами роста мирового рынка очищенной кислоты выступают стоимость ее производства ввиду сложности и ресурсоемкости процессов очистки исходной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), а также необходимость проведения ряда технологических стадий, требующих больших затрат на установку, эксплуатацию и обслуживание оборудования. Одними из наиболее эффективных и относительно дешевых методов очистки ЭФК являются химические методы, основанные на осаждении примесей (наиболее вредная примесь – фтор) в составе труднорастворимых кремнефторидов [6]. Введение дополнительных стадий упарки и отдувки позволяет дополнительно понизить остаточное содержание фтора [7]. Однако разработка новых эффективных методов химической очистки ЭФК и установление оптимального режима обесфторивания требует наличия данных о растворимости гексафторсиликатных солей в указанной системе. Знание физико-химических свойств гексафторсиликатов, в частности их растворимости, позволяет лучше понять имеющие место негативные процессы, связанные с осаждением кремнефторидов на греющих поверхностях и газоходах систем санитарной очистки отходящих газов в производстве ЭФК, выбрать наиболее эффективные пути снижения этого негативного эффекта [8].

В литературе встречаются ограниченные сведения о растворимости гексафторсиликатных солей $X_2\text{SiF}_6$ (где X – Na^+ , K^+ , NH_4^+) [9–12]. Например, имеющиеся данные о растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_2\text{O}$ в интервале температур от 0 до 100 °C свидетельствуют о значительном возрастании растворимости с 4,35 до 24,50 г/л в обозначенном температурном интервале [10]. Как указывают одни ученые, с увеличением содержания фосфорной кислоты и уменьшением температуры растворимость гексафторсиликата натрия снижается [11]. Однако приведенные данные требуют уточнения, так как представлены общими зависимостями и не могут быть использованы с целью выполнения расчетов. Другими изучена активность воды в растворах гексафторсиликатных солей от разбавления до насыщения (система $X_2\text{SiF}_6\text{--H}_2\text{O}$), а также произведение растворимости и термодинамические свойства (стандартная молярная энергия Гиббса образования из простых веществ) при 353,15 К [12]. Третьи приводят наиболее полные данные о растворимости гексафторсиликатных солей (K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) в растворах кислот (фтороводородная, соляная, серная и азотная) в изотермических условиях при 20 °C [13]. На основании результатов исследований авторами сделаны выводы, что растворимость изученных соединений существенно варьируется в зависимости от природы и концентрации кислотного раствора. Отмечено, что важную роль при изучении растворимости гексафторсиликатов играет величина ионной

силы раствора, зависящая от вида и содержания кислоты. В частности, растворимость Na_2SiF_6 в растворе HF возрастает на всем интервале изменения содержания кислоты от 0 до 30 моль/л, тогда как для остальных кислот кривая растворимости Na_2SiF_6 по мере увеличения содержания кислот возрастает, достигая максимума при содержании кислоты около 1 моль/л, и далее резко снижается, достигая конечных значений более низких, по сравнению с его растворимостью в H_2O . При этом рассчитанные значения ионной силы в растворе для всех указанных выше кислот возрастают на всем интервале по мере увеличения содержания. По мнению авторов статьи, характер зависимости растворимости Na_2SiF_6 от содержания кислот хорошо коррелируется с величиной ионной силы в растворе. При низких значениях ионной силы, характерных для разбавленных растворов, результаты взаимодействия между ионами в растворе являются самыми низкими согласно законам Дэвиса, что обуславливает более высокую растворимость Na_2SiF_6 в этих растворах. По мере возрастания содержания кислоты и, соответственно, ионной силы увеличение взаимодействия между ионами в растворе приводит к снижению растворимости фторсиликата [13]. Указанные выше особенности изменения растворимости Na_2SiF_6 от содержания кислот характерны при введении в растворы солей индифферентных электролитов, к которым относятся соляная, серная, азотная кислоты, и хорошо согласуются с теорией Дебая–Хюккеля в рамках ее трех приближений [14]. Эффект снижения растворимости по мере возрастания содержания для всех исследуемых кислот свойственен также для $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. В то же время для K_2SiF_6 , несмотря на близость к Na_2SiF_6 , растворимость возрастает на всем интервале изменения содержания. Имеющиеся в литературе [13] данные о растворимости гексафторсиликата натрия в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ достаточно подробно изучены для разбавленных растворов ортофосфорной кислоты и не могут быть использованы в целях расчета применительно к концентрированным растворам ортофосфорной кислоты, что предопределяет необходимость проведения самостоятельных исследований растворимости в указанных системах для области более высоких содержаний и температур, соответствующих реальным условиям действующего производства экстракционной фосфорной кислоты и принятого комбинированного метода очистки ЭФК.

Таким образом, имеющиеся литературные данные свидетельствуют о сложном характере изменения растворимости гексафторсиликатов, зависящем как от вида и содержания растворителя, так и от температуры растворения. Сведения о растворимости Na_2SiF_6 в ортофосфорной кислоте носят отрывочный характер и недостаточны для прогнозирования и оценки растворимости и остаточного содержания фторид-иона в интервалах изменения содержания ортофосфорной кислоты и температуры, типичных для условий действующих производств ЭФК и процессов ее очистки реагентными методами с получением очищенной экстракционной фосфорной кислоты (ОЭФК).

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, явилось получение новых научных данных о растворимости Na_2SiF_6 в растворах ортофосфорной кислоты в изотермических и политермических условиях.

Методика эксперимента и методы исследования. В качестве исходных компонентов использовали химические реактивы: H_3PO_4 квалификации «ч. д. а» (ООО «Химспециализация»); Na_2SiF_6 квалификации «ч. д. а» (ООО «Химический завод фторсолей»).

Образцы анализировали на содержание соответствующих элементов с использованием стандартных методов, регламентируемых нормативной документацией. В частности, определение содержания фосфора проводили фотоколориметрическим методом по желтому фосфорнованадиевомолибденовому комплексу [15]. Относительная ошибка метода – $\pm 1\%$. При определении фосфора за результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,2–0,5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Извлечение фтора осуществляли отгонкой при постоянной температуре с последующим определением его содержания с помощью ионоселективного электрода [16].

Изучение растворимости гексафторсиликата натрия в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ проводили согласно принятой методике исследования растворимости многокомпонентных водно-солевых систем [17]. Для получения информации о состоянии водно-солевых систем в изотермических и политермических условиях достаточно определить состав растворов в эвтонических

точках исследуемых систем при заданной температуре [17]. Эксперименты по исследованию растворимости выполняли на установке, представляющей собой герметичный стеклянный реактор модели Lenz LF100 (Lenz Laborglas GmbH&Co) с перемешивающим устройством модели OVS-S05 (DAIHAN Sc. Group), термостатируемый при заданной температуре с точностью $\pm 0,1$ °C при помощи циркуляционного термостата модели WCB-22 (DAIHAN Sc. Group).

На первом этапе исследований изучали кинетику установления равновесия в указанной системе в интервале изменения содержания ортофосфорной кислоты 40–65 мас.% в изотермических (20 °C) и политермических (20–80 °C) условиях. Выбранный интервал варьирования температуры и содержания кислоты отвечал фактическому изменению указанных параметров при получении ОЭФК [6].

Раствор ортофосфорной кислоты заданного содержания термостатировали в реакторе при установленной температуре и вносили навеску гексафторсиликата натрия с учетом его 50%-го избытка от величины растворимости в воде. После внесения соли через заданные интервалы времени перемешивание кратковременно прекращали и отбирали пробу жидкой фазы с ее последующим центрифугированием и химическим анализом фугата на содержание фторид-ионов. Равновесие считалось установившимся при постоянстве состава проб жидкой фазы во времени.

На втором этапе исследований изучали растворимость гексафторсиликата натрия в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в изотермических и политермических условиях в интервале изменения температур 20–80 °C и содержания ортофосфорной кислоты 30–65 мас.%. Раствор ортофосфорной кислоты с известным содержанием термостатировали в реакторе и вносили навеску гексафторсиликата натрия с учетом его 50%-го избытка от величины растворимости в воде, после чего систему выдерживали при перемешивании в течение заданного промежутка времени, установленного по результатам первого этапа исследований, необходимого для достижения равновесия при данной температуре и содержании ортофосфорной кислоты. Далее перемешивание прекращали, суспензию разделяли, а жидкую фазу анализировали на содержание фторид-иона.

Расчет ионной силы растворов выполняли по формуле, предложенной Льюисом и Рендэллом [18]:

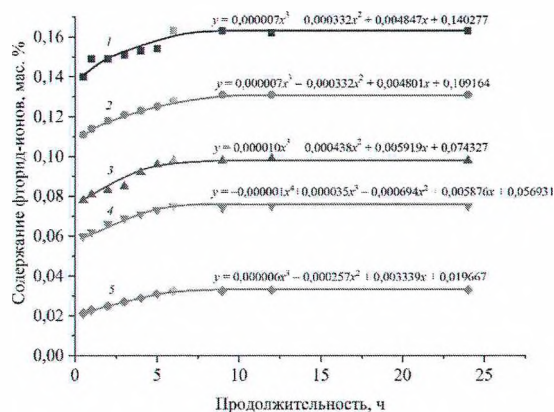
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2,$$

где m_i – моляльная концентрация и z_i – заряд i -го иона.

Колориметрические определения проводили с использованием спектрофотометра SP 8001 (Metertech Inc.), пламенно-фотометрические – на фотометре пламенном автоматическом PFP7 фирмы JENWAY (Jenway Ltd.).

Результаты и их обсуждение. Результаты исследований кинетики установления равновесия в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в изотермическом режиме при изменении содержания ортофосфорной кислоты, а также в политермических режимах в интервале изменения температур 20–80 °C для кислот с различным содержанием (40–65 мас.%) показали, что увеличение содержания ортофосфорной кислоты привело к снижению растворимости кремнефторида натрия и, следовательно, содержания фторид-иона (рис. 1), что коррелирует с литературными данными о характере зависимости растворимости Na_2SiF_6 в растворах кислот [13]. Кинетические кривые изменения растворимости для различных содержаний кислоты имели одинаковый вид и в течение 5,5–6 ч выходили на плато, что свидетельствовало о достижении равновесия.

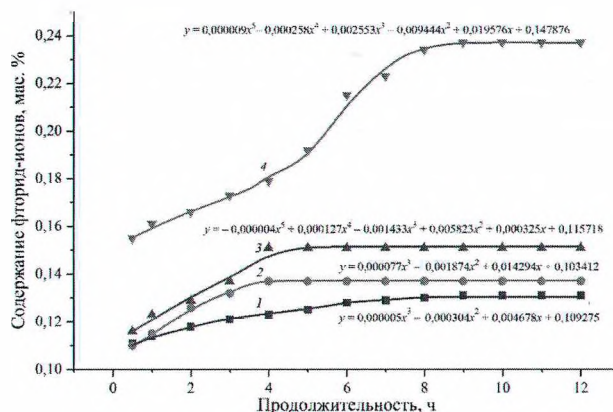
Анализ кинетических кривых изменения растворимости гексафторсиликата натрия в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в зависимости от изменения температур (рис. 2, 3) показал, что увеличение температуры привело к существенному увеличению как растворимости кремнефторида натрия, так и скорости установления равновесия. Возрастание скорости установления равновесия подтвердило теоретические положения о влиянии температуры на скорость гетерогенных процессов в системе жидкость–твердое (в частности, о возрастании скорости диффузионных процессов за счет существенного снижения вязкости растворов фосфорной кислоты по мере увеличения температуры (табл. 1), а также о возрастании константы скорости гидротации ионов



Содержание H_3PO_4 , мас. %: 1 – 20; 2 – 45; 3 – 50;
4 – 55; 5 – 65

Рис. 1. Кинетические кривые установления равновесия в системе $Na_2SiF_6-H_3PO_4-H_2O$ в изотермическом режиме (20 °C)

Fig. 1. Kinetic curves of equilibrium establishment in a system $Na_2SiF_6-H_3PO_4-H_2O$ in isothermal mode (20 °C)



Температура, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

Рис. 2. Кинетические кривые установления равновесия в системе $Na_2SiF_6-H_3PO_4-H_2O$ при содержании $H_3PO_4 = 45$ мас. % (в интервале температур 20–80 °C)

Fig. 2. Kinetic equilibrium establishment curves in the $Na_2SiF_6-H_3PO_4-H_2O$ system at a concentration of $H_3PO_4 = 45$ wt. % (in the temperature range 20–80 °C)

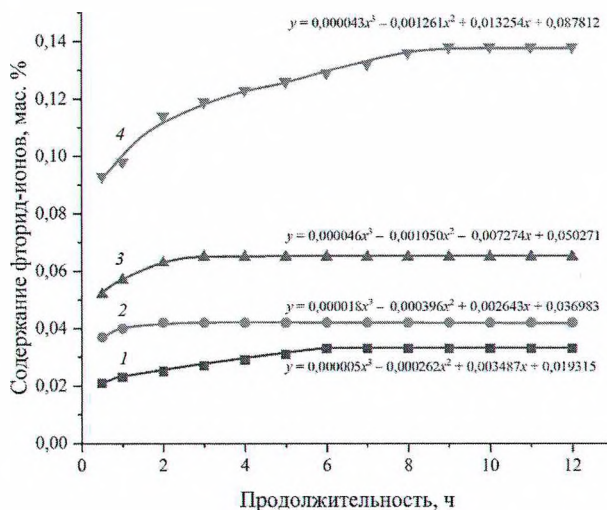
согласно уравнению Аррениуса). Так, в интервале температур 20–60 °C продолжительность установления равновесия снизилась с 6–7 ч (для 20 °C) до 2–4 ч. Увеличение растворимости кремнефторида натрия, вероятно, обусловлено эндотермическим характером его растворения и положительным влиянием увеличения температуры на такие процессы.

Обращает внимание снижение скорости установления равновесия при возрастании температуры свыше 80 °C.

Известно, что наряду с температурой существенное влияние на скорость гетерогенных процессов оказывают реологические свойства, в частности вязкость. Возрастание вязкости в гетерогенных системах приводит к торможению диффузионных процессов доставки ионов из объема жидкости к поверхности раздела фаз и к замедлению скорости растворения.

Анализ известных литературных данных (табл. 1) показал существенное возрастание вязкости растворов ортофосфорной кислоты по мере увеличения ее содержания. Так, для 60 °C возрастание содержания с 30 до 70 мас. % привело к четырехкратному увеличению вязкости с $0,9 \cdot 10^{-6}$ до $3,2 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Таким образом, увеличение диффузионных торможений за счет возрастания вязкости системы в интервале содержания кислоты свыше 65 мас. % нивелировало положительный эффект от увеличения температуры и приводило к замедлению общей скорости достижения равновесия в указанной системе. Еще одним фактором замедления скорости достижения равновесия при возрастании температур до 80 °C являлись частичное разрушение гидратного слоя ионов, образовывавшихся при диссоциации молекул ортофосфорной кислоты, и появление за счет этого дополнительного количества свободных молекул растворителя (H_2O). На возможность протекания данного процесса указывает Г. Б. Мельникова [20].



Температура, °C: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

Рис. 3. Кинетические кривые установления равновесия в системе $Na_2SiF_6-H_3PO_4-H_2O$ при содержании $H_3PO_4 = 65$ мас. % (в интервале температур 20–80 °C)

Fig. 3. Kinetic equilibrium establishment curves in the $Na_2SiF_6-H_3PO_4-H_2O$ system at H_3PO_4 concentration – 65 wt. % (in the temperature range 20–80 °C)

Таблица 1. Кинематическая вязкость растворов фосфорной кислоты в интервале температур 20–70 °С, м²/с [19]

Table 1. Kinematic viscosity of phosphoric acid solutions in the temperature range of 20–70 °C, m²/s [19]

Содержание H_3PO_4 , мас.%	Температура, °С			
	20	40	60	70
30	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$
40	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
50	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
60	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
70	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
80	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$

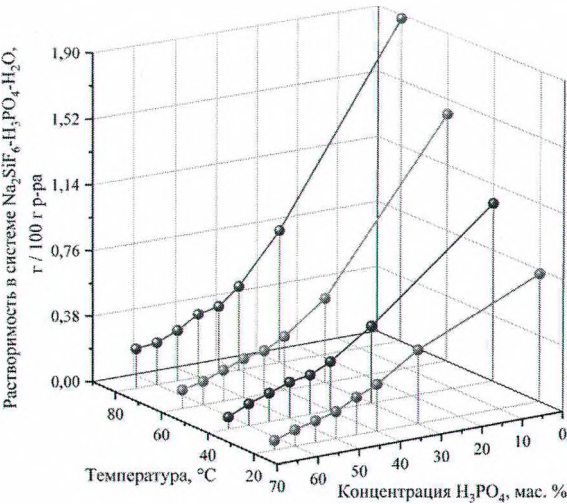


Рис. 4. Изотермы растворимости гексафторсиликата натрия в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Fig. 4. Solubility isotherms sodium hexafluorosilicate in the $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system

Анализ характера изменения изотерм растворимости (рис. 4, табл. 2) позволил сделать вывод о возрастании растворимости кремнефторида натрия по мере увеличения температуры и снижения содержания кислоты. Причем изменение содержания кислоты оказывало значительно большее влияние по сравнению с температурой. Так, для 80 °С величина равновесного содержания кремнефторида натрия в воде составила 1,844 мас.% (по литературным данным [9]), а в интервале изменения содержания кислоты 30–65 мас.% снизилась с 0,769 до 0,228 мас.%. Таким образом, можно сделать вывод, что проведение процесса обесфторивания концентрированных растворов ортофосфорной кислоты более предпочтительно, поскольку позволяет достичь более высокой степени обесфторивания при использовании в качестве осадительного реагента солей щелочных металлов. Полученные данные о характере изменения растворимости кремнефторида натрия в за-

висимости от температуры и содержания кислоты хорошо коррелируются со значениями, приведенными о снижении растворимости гексафторсиликатов по мере возрастания величины ионной силы раствора в присутствии индифферентного электролита согласно теории Дебая–Хюккеля [13]. Так, по мере возрастания содержания до 65 % при 20 °С ионная сила возрастает от 0,117 (для H_2O) до 0,379, при этом растворимость кремнефторида натрия снижается с 0,444 до 0,033 мас.% (см. табл. 2).

Таблица 2. Растворимость гексафторсиликата натрия и расчетное значение ионной силы в системе $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ в интервале температур 20–80 °С, мас.% (в пересчете на фторид-ион)

Table 2. Solubility sodium hexafluorosilicate and ionic strength calculation in the $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system in the temperature range of 20–80 °C, wt.% (in terms of fluoride-ion)

Показатель	Температура, ионная сила							
	20 °С	I	40 °С	I	60 °С	I	80 °С	I
Содержание H_3PO_4 , мас. %:								
30	0,257	0,225	0,270	0,230	0,297	0,240	0,466	0,304
40	0,163	0,234	0,170	0,237	0,188	0,245	0,295	0,292
45	0,131	0,254	0,137	0,257	0,151	0,264	0,237	0,305
50	0,093	0,276	0,125	0,293	0,136	0,299	0,222	0,344
55	0,075	0,305	0,099	0,320	0,109	0,325	0,177	0,365

Окончание табл. 2

Показатель	Температура, ионная сила							
	20 °С	I	40 °С	I	60 °С	I	80 °С	I
60	0,056	0,339	0,075	0,352	0,082	0,356	0,147	0,399
65	0,033	0,379	0,042	0,385	0,073	0,409	0,138	0,458
Растворимость в H ₂ O	0,444	0,117	0,618	0,163	0,858	0,226	1,118	0,294

Установленное снижение растворимости гексафторсилката натрия в растворах ортофосфорной кислоты при увеличении ее содержания от разбавленных до концентрированных растворов на всем интервале изменения температур объясняется, по мнению авторов, снижением, с одной стороны, количества растворителя (H₂O) по мере возрастания содержания кислоты, а также ростом числа молекул воды, расходующихся на гидратацию ионов, в частности H₅P₂O₈[−], образующихся при диссоциации молекул ортофосфорной кислоты, диполи которых не участвуют в процессе растворения соли, с другой стороны (табл. 3). Утверждение о влиянии процесса диссоциации ортофосфорной кислоты на растворимость подтверждается анализом данных о распределении комплексных форм ионов в растворах ортофосфорной кислоты [21–23]. Так, с увеличением содержания фосфорной кислоты в диапазоне 1–10 моль/л содержание димера дифосфат-иона возрастает в 4,4 раза [21], что, как следствие, приводит к возрастанию количества молекул H₂O, гидратации ионов H₅P₂O₈[−] (см. табл. 3). На эффект снижения растворимости в присутствии электролитов за счет расходования части H₂O на гидратацию ионов и снижения за счет этого количества растворителя указывают И. В. Кулеш, О. И. Валентюкевич [24].

Таблица 3. Содержание ионных форм в растворах ортофосфорной кислоты при 25 °С [22]

Table 3. Content of ionic forms in solutions of orthophosphoric acid at 25 °С [22]

Концентрация H ₃ PO ₄		Мольная доля ионов от общего содержания H ₃ PO ₄	
Молярная, моль/л	Массовая, мас. %	H ₂ PO ₄ [−]	H ₅ P ₂ O ₈ [−]
1,00	9,34	0,050 000	0,100 000
3,00	25,56	0,030 000	0,170 000
3,61	30,00	0,023 862	0,188 413
5,12	40,00	0,009 408	0,234 735
6,81	50,00	0,000 944	0,302 449
10,00	65,00	0,000 000	0,370 000

Закключение. Получены новые научные данные о растворимости гексафторсилката натрия в системе Na₂SiF₆–H₃PO₄–H₂O в интервале изменения температуры 20–80 °С и содержания ортофосфорной кислоты 40–65 мас.%, соответствующих фактическим интервалам изменения указанных параметров при получении ОЭФК. Анализ представленных значений по влиянию температуры и содержания ортофосфорной кислоты является основанием для последующего выбора оптимальных условий осуществления технологического процесса обесфторивания ЭФК методом осаждения с использованием солей щелочных металлов и прогнозирования достигаемого остаточного содержания фторид-ионов. Полученные данные могут быть использованы для количественной оценки процессов осаждения кремнефторидов на поверхностях теплообменного оборудования и газоходах на стадиях концентрирования и санитарной очистки отходящих фторсодержащих газов в производстве ЭФК.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (задание 2.1.9, № 20240816).

Acknowledgments. The work was carried out within the framework of the State Scientific Research Program “Chemical Processes, Reagents and Technologies, Bioregulators and Bioorganic Chemistry” (task 2.1.9, No. 20240816).

Список литературы

1. Мировой рынок кормовых фосфатов – тенденции отрасли и прогноз до 2029 года. – URL: <https://www.databridgemarketresearch.com/ru/reports/global-feed-phosphates-market> (дата обращения: 24.01.2025).
2. Global Food Phosphate Market Report. – URL: <https://www.valuemarketresearch.com/report/food-phosphate-market> (date of access: 24.01.2025).

3. Coy, M. Mc. Nearing End Game / M. Mc. Coy // *Chemical and Engineering News*. – 1999. – Vol. 77. – P. 17–20.
4. Davister, A. The prayon process for wet acid purification / A. Davister, M. Peterbroek // *Chemical Engineering Progress*. – 1982. – Vol. 78, № 9. – P. 35–39.
5. Ангелова, М. А. Производство и потребление фосфатного сырья в США / М. А. Ангелова // *Труды НИУИФ: сб. науч. тр.* – М.: НИУИФ, 2004. – С. 105–119.
6. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, М. С. Мохорт, А. А. Бышик // *Химическая промышленность сегодня*. – 2024. – № 6. – С. 19–28.
7. Можейко, Ф. Ф. Получение обесфторенной экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения гесафторсилкатов / Ф. Ф. Можейко, Н. В. Шульга, В. В. Шевчук // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2008. – Т. 60, № 1. – С. 9–14.
8. Solubility behaviors of (Na^+ , K^+ or NH_4^+) hexafluorosilicates in H_2SO_4 , HF , H_2SiF_6 , H_3PO_4 acidic aqueous solutions at $T = 353.15 \text{ K}$ / Y. Elyamani, M. Skafi, A. Rifai, M. Guendouzi // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2021. – Vol. 247. – Art. 109796. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109796>
9. Guendouzi, M. Hexafluorosilicate Salts in Wet Phosphoric Acid Processes: Properties of $\text{X}_2\text{SiF}_6\text{--H}_2\text{O}$ with $\text{X} = \text{Na}^+$, K^+ , or NH_4^+ in Aqueous Solutions at 353.15 K / M. Guendouzi, M. Skafi, A. Rifai // *Journal of Chemical & Engineering Data* – 2016. – Vol. 61, № 5. – P. 1728–1734. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00866>
10. Коган, В. Б. Справочник по растворимости: в 3 т. – М.; Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 1961–1970. – Т. 1: Бинарные системы. Кн. 2. Т. 1. – 1962. – 961–1960 с.
11. Мельник, Б. Д. Краткий инженерный справочник по технологии неорганических веществ. Графики и номограммы / Б. Д. Мельник, Е. В. Мельников. – М.: Химия, 1968. – 432 с.
12. Solubility Measurement and Correlation of Potassium Hexafluorosilicate (K_2SiF_6) in H_2O , HCl , and H_3PO_4 Solutions at a Temperature Range of $5\text{--}70^\circ\text{C}$ / H. W. Zhao, H. Feng, Wang Qingwen [et al.] // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2023. – Vol. 68, № 9. – P. 2449–2459. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00270>
13. Solubility of (NH_4) $_2\text{SiF}_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in acidic solutions / J. Frayret, A. Castetbon, G. Trouve, M. Potin-Gautier // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – Vol. 427. – P. 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.044>
14. Электрохимические методы анализа: учеб. пособие / А. Н. Косицина, А. В. Иванова, Ю. А. Глазырина [и др.]; под ред. А. И. Матерна; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 128 с.
15. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов: ГОСТ 20851.2-75. – Введ. 01.01.76. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1975. – 39 с.
16. Крешков, А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – М.: Госхимиздат, 1961. – 635 с.
17. Пособие к практическим занятиям по физико-химическому анализу. Водно-солевые системы и некоторые приемы изучения равновесий и превращения фаз / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Н. П. Бурмистрова, А. П. Щедрина. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1969. – 90 с.
18. Brdička, R. Grundlagen der physikalischen Chemie / R. Brdička. – Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990. – 900 p.
19. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе / В. И. Андронов, А. А. Бродский, Ю. А. Забелешинский [и др.]; под ред. Н. Н. Постникова. – М.: Химия, 1976. – 336 с.
20. Мельникова, Г. Б. Растворы сильных электролитов [презентация] / Г. Б. Мельникова. – URL: <https://elib.bspu.by/bitstream/doc/40573/1/ЛТ%2011> (дата обращения: 24.01.2025).
21. Продан, И. Е. Особенности процессов образования фосфатов железа (III) с заданным составом и структурой: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Продан Ирина Евгеньевна; Белорус. технол. ин-т имени С. М. Кирова. – Минск, 1988. – 265 л.
22. Gaseous $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ ions: a theoretical and experimental study on the hydrolysis and synthesis of diphosphate ion / F. Pepi, A. Ricci, M. Rosi, M. di Stefano // *Chemistry*. – 2004. – Vol. 10, № 22. – P. 5706–5716. <https://doi.org/10.1002/chem.200400293>
23. Кочетков, С. П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография / С. П. Кочетков, Н. Н. Смирнов, А. П. Ильин; ГОУВПО «Иван. гос. хим.-технол. ун-т». – Иваново, 2007. – 304 с.
24. Кулеш, И. В. Практикум по физической химии / И. В. Кулеш, О. И. Валентюкевич. – Гродно: ГТАУ, 2013. – 94 с.

References

1. *Global Feed Phosphate Market – Industry Trends and Forecast to 2029*. Available at: <https://www.databridgemarketresearch.com/ru/reports/global-feed-phosphates-market> (accessed 24 January 2025) (in Russian).
2. *Global Food Phosphate Market Report*. Available at: <https://www.valuemarketresearch.com/report/food-phosphate-market> (accessed 24 January 2025).
3. Coy M. Mc. Nearing End Game. *Chemical and Engineering News*, 1999, vol. 77, pp. 17–20.
4. Davister A., Peterbroek M. The prayon process for wet acid purification. *Chemical and Engineering News*, 1982, vol. 78, no. 9, pp. 35–39.
5. Angelova, M. A. Production and consumption of phosphate raw materials in the USA. *Trudy NIUIF: sb. nauch. tr.* [Proceedings of the National Research Institute]. Moscow, Research institute for fertilizers and insectofungicides, 2004, pp. 105–119 (in Russian).
6. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Investigation of the process of defluorination of extractive phosphoric acid by the combined method. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Developments*, 2024, no. 6, pp. 19–28 (in Russian).
7. Mozheyko F. F., Shulga N. V., Shevchuk V. V. Production of defluorinated phosphoric acid by precipitation of hexafluorosilicates. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2008, vol. 60, no. 1, pp. 9–14 (in Russian).
8. Elyamani Y., Skafi M., Rifai A., Guendouzi M. Solubility behaviors of (Na^+ , K^+ or NH_4^+) hexafluorosilicates in H_2SO_4 , HF , H_2SiF_6 , H_3PO_4 acidic aqueous solutions at $T = 353.15 \text{ K}$. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021, vol. 247, art. 109796. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2021.109796>

9. Guendouzi M. E., Skafi M., Rifai A. Hexafluorosilicate Salts in Wet Phosphoric Acid Processes: Properties of $X_2SiF_6-H_2O$ with $X = Na^+, K^+$, or NH_4^+ in Aqueous Solutions at 353.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, vol. 61, no. 5, pp. 1728–1734. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00866>
10. Kogan V. B. *Handbook of Solubility. Binary Systems*. Publishing house of the USSR Academy of Sciences, 1961–1970. – Vol. 1: Binary systems. Book 2. Vol. 1. – 1962. – 961–1960 p. (in Russian).
11. Mel'nik B. D., Mel'nikov E. V. *A short engineering guide to the technology of inorganic substances. Graphs and nomograms*. Moscow, Khimiya Publishing, 1968. 432 p. (in Russian).
12. Zhao H. W., Feng H., Qingwen W., Chen C., Sibe M. Solubility Measurement and Correlation of Potassium Hexafluorosilicate (K_2SiF_6) in H_2O , HCl , and H_3PO_4 Solutions at a Temperature Range of 5–70 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2023, vol. 68, no. 9, pp. 2449–2459. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00270>
13. Frayret J., Castetbon A., Trouve G., Potin-Gautier M. Solubility of $(NH_4)_2SiF_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in acidic solutions. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 427, pp. 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.044>
14. Kozitsina A. N., Ivanova A. V., Glazyrina Yu. A., Gerasimova E. L., Svalova T. S., Malysheva N. N., Okhokhonin A. V. *Electrochemical methods of analysis*. Ekaterinburg, Ural University Publishing House, 2017. 128 p. (in Russian).
15. State Standard 20851.2-75. *Mineral fertilizers. Methods for the determination of phosphates*. Moscow, Publishing standards, 1975. 39 p (in Russian).
16. Kreshkov A. P. *Fundamentals of analytical Chemistry*. Moscow, Goskhimizdat Publishing, 1961. 635 p. (in Russian).
17. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Burmistrova N. P., Shchedrina A. P. *Manual for practical exercises in physico-chemical analysis. Water-salt systems and some techniques for studying equilibria and phase transformations*. Kazan, Kazan University Publishing House, 1969. 90 p. (in Russian).
18. Brdička R. *Grundlagen der physikalischen Chemie*. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1990, pp. 859–867.
19. Andronov V. I., Brodskii A. A., Zabeleshinskii Yu. A., Ionass A. A., Ionova L. A., Klenitskii A. I., Mikhailin A. D., Postnikov N. N., Frenkel' M. G., Chelebi G. A. *Thermal phosphoric acid, salts and fertilizers based on it*. Moscow, Khimiya Publishing, 1976. 336 p. (in Russian).
20. Mel'nikova G. B. *Solutions of strong electrolytes* [presentation]. Available at: <https://elib.bspu.by/bitstream/doc/40573/1/JP%2011> (accessed 24 January 2025) (in Russian).
21. Prodan I. E. *Features of the formation of iron (III) phosphates with a given composition and structure* [dissertation]. Minsk, 1988. 265 p. (in Russian).
22. Pepi F., Ricci A., Rosi M., Di Stefano M. Gaseous $H_5P_2O_8$ -ions: a theoretical and experimental study on the hydrolysis and synthesis of diphosphate ion. *Chemistry*, 2004, vol. 10, no. 22, pp. 5706–5716. <https://doi.org/10.1002/chem.200400293>
23. Kochetkov S. P., Smirnov N. N., Il'in A. P. *Concentration and purification of extractive phosphoric acid*. Ivanovo, 2007. 304 p. (in Russian).
24. Kulesh I. V., Valentyukovich O. I. *Practicum on physical chemistry*. Grodno: GGAU Publishing, 2013. 94 p. (in Russian).

Інфармацыя аб аўтарах

Information about the authors

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Мохорт Марк Сергеевич – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент, проректор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: gavrilyuk_andrew@mail.ru

Клындюк Андрей Иванович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Бышик Александр Александрович – инженер. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fxguru29@gmail.com.

Dormeshkin Oleg B. – D. Sc. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Mokhart Mark S. – Postgraduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

Hauryliuk Andrei N. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Vice Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavrilyuk_andrew@mail.ru.

Klyndyuk Andrei I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Byshyk Alexander A. – Engineer. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fxguru29@gmail.com.