УДК 546.161:661.8'09

О. Б. Дормешкин, М. С. Мохорт, А. Н. Гаврилюк, А. И. Клындюк
Белорусский государственный технологический университет

ПРОБЛЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ И НОВЫЙ ПОДХОД К ЕЕ РЕШЕНИЮ

Представлены результаты исследования по разработке новой методики определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений в составе фосфорных кислот. Сложность описания процессов комплексообразования, а также определения количественного состава комплексных соединений, содержащихся в экстракционной фосфорной кислоте (ЭФК), заключается в поливариантности качественного и количественного состава кислоты, связанного как с исходным сырьем, так и с непрерывно протекающими физико-химическими процессами, на стадии ее хранения. Показано, что, помимо фторид-ионов, в составе комплексных соединений часть фтора в составе кислоты присутствует в виде ион-молекулярных форм, содержание которых определяется растворимостью фторсодержащих солей, присутствующих в составе рассматриваемой системы, в частности гексафторсиликатов.

Авторами предложена методика количественного определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений с учетом влияния содержащихся в кислоте примесей. Анализ экспериментально полученных данных демонстрирует, что различия в содержании фтора в составе комплексных соединений при использовании предлагаемых методов расчета для упаренной ЭФК отсутствуют, а для производственной ЭФК незначительны и составляют менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Результаты подтверждают выводы о невозможности достижения полного удаления соединений фтора путем использования лишь осадительного метода ввиду присутствия фтора в составе комплексных соединений. Количество фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений является одним из критериев качества проведения процесса обесфторивания фосфорной кислоты осадительным методом, позволяет прогнозировать остаточное содержание фтора в очищенной ЭФК в процессе обесфторивания комбинированным методом и служит теоретическим обоснованием возможности достижения более глубокой степени обесфторивания ЭФК путем введения дополнительной стадии ее отдувки.

Ключевые слова: фосфатное сырье, комплексные соединения, фтор, комбинированная очистка, ионная сила, экстракционная фосфорная кислота, растворимость, гексафторсиликат натрия.

Для цитирования: Дормешкин О. Б., Мохорт М. С., Гаврилюк А. Н., Клындюк А. И. Проблема определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений в экстракционной фосфорной кислоте и новый подход к ее решению // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геология. 2025. № 2 (295). С. 65–72.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-9.

O. B. Dormeshkin, M. S. Mokhart, A. N. Hauryliuk, A. I. Klyndyuk
Belarusian State Technological University

THE PROBLEM OF DETERMINING FLUORINE CONTENT IN COMPLEX FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS IN WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID AND A NEW APPROACH TO ITS SOLUTION

The results of the research on the development of a new methodology for determination of fluorine content in the composition of complex fluorine-containing compounds in phosphoric acids in the composition of phosphoric acids. The complexity of describing the processes of complexation, as well as the as well as determination of the quantitative composition of complex compounds contained in the wet phosphoric acid (WPA), lies in the polyvariability of the qualitative and quantitative composition of the acid associated with both the initial raw materials and continuous physicochemical processes at the stage of its storage. It is shown that in addition to fluoride ions in the composition of complex compounds, part of fluorine in the acid is present in the form of ionic-molecular forms, the content of which is determined by the solubility of fluoride-containing salts, present in the composition of the system under consideration, in particular, hexafluorosilicates. The authors have proposed a technique for quantitative determination of fluorine content in the composition of complex fluorine-containing compounds taking into account the influence of impurities contained in the acid. The analysis of experimentally obtained data shows that the differences in fluorine

content in the composition of complex compounds, using the proposed calculation methods, for the evaporated WFC are absent, and for the production WFC are insignificant and make up less than $1 \cdot 10^{-3}$ wt %. The obtained data confirm the conclusions about impossibility to achieve a complete removal of fluorine compounds using only the precipitation method, due to the presence of fluorine in the composition of complex compounds. The amount of fluorine in fluoride complex compounds is one of the criteria of the process of phosphoric acid desulfurisation by the precipitation method, allows to predict the residual fluorine content in the purified WFC in the process of desulfurisation by the combined method and is a theoretical justification of the possibility to achieve a deeper degree of WFC desulfurisation by introducing an additional stage of its stripping.

Keywords: phosphate raw materials, wet-process phosphoric acid, fluorine, complex compounds, combined purification, ionic strength, solubility, sodium hexafluorosilicate.

For citation: Dormeshkin O. B., Mokhart M. S., Haurlyuk A. N., Klyndyuk A. I. The problem of determining fluorine content in complex fluorine-containing compounds in wet-process phosphoric acid and a new approach to its solution. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 65–72 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-9.

Введение. Применяемое для получения экстракционной фосфорной кислоты фосфатное сырье – апатиты и фосфориты, кроме основного целевого компонента – фосфора, содержат значительное количество различных примесей. Существенные различия в химическом и минералогическом составе перерабатываемых видов фосфатного сырья, а также отличия в оптимальных условиях их разложения определяют различия в составе конечной продукционной фосфорной кислоты. Так, экстракционная фосфорная кислота (далее ЭФК), получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит суммарно от 5 до 15 мас. % примесей, имеющих следующий качественный состав [1]:

– катионы: Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , NH_4^+ и др.;

– анионы: SO_4^{2-} , HSO_4^- , F^- , SiF_6^{2-} , AsO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} и др.

Влиянию примесей на технологический процесс переработки фосфатных руд и свойства конечных продуктов посвящено значительное количество работ [2–4]. Из приведенных примесей наиболее вредными являются соединения фтора ввиду их токсического действия на живые организмы, а также расширения границ загрязнения фосфорной кислоты катионами металлов из-за образования прочных фторсодержащих комплексов. Фтор присутствует в ЭФК преимущественно в виде гексафторкремниевой кислоты и ее соединений: $\text{Fe}_2(\text{SiF}_6)_3$, FeSiF_6 , $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 и другие, фторидов – HF , SiF_4 , NaF , CaF_2 , AlF_3 и другие, а также в составе фторфосфорных кислот – $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$. Значительная часть фтора в ЭФК находится в составе комплексных соединений, характеризующихся высокой химической стабильностью – 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 [5]. В процессе концентрирования

фосфорной кислоты происходит ее частичное десорбирование за счет десорбции легколетучих HF и SiF_4 , образующихся при частичном разрушении гексафторкремниевой кислоты и соединений комплексного типа – $\text{MeF}(\text{HSO}_4)_2$, MeF_2HSO_4 , $(\text{Me})_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{MeF}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ и других, где Me – Al, Fe (III) [6]. Образование комплексных соединений имеет место на всех этапах получения кислоты, однако их основное количество образуется на стадиях разложения фосфатного сырья и концентрирования ЭФК. В качестве комплексообразователей в растворах фосфорных кислот выступают ионы алюминия и железа, а также, 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.

Протекающие на стадии концентрирования фосфорной кислоты процессы десорбции HF и SiF_4 обеспечивают относительно эффективную степень очистки, однако достижение полного удаления фтористых соединений для получения кислоты, пригодной для последующего получения кормовых и технических фосфатов, невозможно ввиду присутствия в кислоте части фтора в составе указанных выше комплексных соединений, характеризующихся высокой химической устойчивостью и, как следствие, не разлагающихся в процессе очистки.

Сложность описания процессов комплексообразования, а также определения количественного состава комплексных соединений, содержащихся в кислоте, заключается в поливариантности качественного и количественного состава ЭФК, связанного как с исходным сырьем, так и с непрерывно протекающими физико-химическими процессами на стадии ее хранения. Известно, что ионно-молекулярный состав ортофосфорной кислоты представлен следующими группами ионов

и молекул: H^+ , H_2PO_4^- , $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$, H_3PO_4 , $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$, причем количественное соотношение и содержание отдельных групп варьируется в зависимости от концентрации кислоты и ряда других факторов, что дополнительно усложняет решение указанной выше задачи.

Для прогнозирования ионного состава используют различные математические модели, предполагающие, что система находится в состоянии равновесия, для достижения которого в реальных условиях необходимо достаточно продолжительное время. Таким образом, применение методов математического моделирования позволяет прогнозировать условный модельный состав, к которому стремится рассматриваемая система.

Сведения о содержании фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в составе ЭФК являются ключевыми данными к вопросу прогнозирования и обоснования выбора оптимальных условий осуществления технологического процесса обесфторивания фосфорной кислоты, а также теоретического обоснования и прогнозирования достигаемого остаточного содержания фтора в очищенной экстракционной фосфорной кислоте (далее ОЭФК) в процессе обесфторивания.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей работе, явилась разработка нового метода определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений в растворах экстракционной фосфорной кислоты, основанного на использовании данных растворимости гексафторсиликатов в растворах ЭФК, а также сведений о влиянии содержащихся в кислоте примесей на их растворимость в исследуемой системе.

Основная часть. Объектами исследования являлась ОЭФК, полученная на основе ЭФК, произведенной из фосфоритов Марокко, а также

образцы упаренной ЭФК (УЭФК), произведенной из фосфоритов Марокко и Кировского апатитового концентрата (табл. 1).

При выполнении расчетов содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений с учетом влияния примесей в составе ЭФК первоначально рассчитывались моляльные концентрации ионов, содержащихся в растворе, и коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ ЭФК. При этом влияние компонентов, содержание которых в растворе не превышало $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %, не учитывалось ввиду их незначительного влияния на свойства исследуемого раствора, и, как следствие, на содержание комплексных соединений.

Важную информацию о процессах комплексообразования в исследуемой системе предоставляют данные о степени диссоциации ортофосфорной кислоты и равновесном содержании различных фосфатных ионов в зависимости от ее концентрации [7]. Информация о распределении фосфатных ионов в растворах ортофосфорной кислоты различных концентраций подробно изучена в работе [8], выполненной под руководством проф. Ещенко (табл. 2).

Как видно из данных табл. 2, при увеличении концентрации кислоты выше 1 М становится существенной доля недиссоциированных молекул H_3PO_4 и димерных форм. Так, в растворе 10 М H_3PO_4 димерные формы преобладают, а доля мономерных форм составляет около 10% [8].

Согласно источникам [9, 10], димерные молекулы $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ характеризуются повышенной способностью к диссоциации, поэтому в концентрированной фосфорной кислоте состав анионных форм практически целиком определяется ионами $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$. Представленные данные о содержании фосфатных форм использованы при расчете ионной силы растворов ЭФК.

Таблица 1

Химический состав ЭФК и ОЭФК на основе различных видов фосфатного сырья

Компоненты	Содержание, мас. %					
	ЭФК (Марокко)		УЭФК (Марокко)		УЭФК (Кировск)	
	исходная ЭФК	ОЭФК	исходная УЭФК	ОЭФК	исходная УЭФК	ОЭФК
P_2O_5	22,640	23,180	48,020	48,010	49,088	48,740
F	1,800	0,075	0,263	0,042	0,310	0,040
CaO	0,289	0,216	0,179	0,161	0,257	0,234
MgO	0,095	0,099	0,173	0,187	0,188	0,196
Fe_2O_3	1,590	0,930	0,272	0,186	1,600	0,978
Al_2O_3	1,635	0,820	0,253	0,174	0,987	0,610
K_2O	0,098	0,015	0,019	0,009	0,108	0,051
Na_2O	0,328	0,655	0,049	0,338	0,168	0,452
SO_4	3,350	3,314	2,937	2,908	2,867	2,829

Таблица 2

Распределение комплексных форм фосфатов в растворах фосфорной кислоты при 25°C [8]

Концентрация H ₃ PO ₄ , моль/л	Мольная доля частиц от общего содержания H ₃ PO ₄					
	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ²⁻	H ₃ PO ₄	H ₆ P ₂ O ₈	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	H ₄ P ₂ O ₈ ²⁻
0,1	0,00	0,28	0,50	0,00	0,09	0,02
1,0	0,00	0,05	0,71	0,02	0,10	0,00
3,0	0,00	0,03	0,51	0,06	0,17	0,00
7,0	0,00	0,00	0,18	0,10	0,31	0,00
10,0	0,00	0,00	0,06	0,10	0,37	0,00
15,0	0,00	0,00	0,00	0,12	0,44	0,00

Математическое выражение, характеризующее общее содержание фторид-ионов в фосфорной кислоте имеет вид

$$\omega(F^-)_{\text{ЭФК}} = \omega(F^-)_{\text{к.и}} + \omega(F^-)_{\text{д}}, \quad (1)$$

где $\omega(F^-)_{\text{ЭФК}}$ – общее содержание фторид-ионов в растворе ЭФК; $\omega(F^-)_{\text{к.и}}$ – содержание фторид-ионов в составе комплексных ионов; $\omega(F^-)_{\text{д}}$ – содержание ион-молекулярных форм фторидов (в пересчете на общее содержание фторид-ионов).

Из анализа уравнения (1) следует, что для количественного определения содержания фторидов в составе комплексных ионов необходимы данные об общем содержании фтора в составе фосфорной кислоты, а также о содержании ион-молекулярных форм фторидов, обусловленных взаимной растворимостью фторсодержащих солей в рассматриваемой системе:

$$\omega(F^-)_{\text{к.и}} = \omega(F^-)_{\text{ЭФК}} - \omega(F^-)_{\text{д}}. \quad (2)$$

Если практическое определение общего содержания фторид-ионов в растворе ЭФК $\omega(F^-)_{\text{ЭФК}}$ не представляет сложности, то количественное определение ион-молекулярных форм фтора $\omega(F^-)_{\text{д}}$ затруднительно, поскольку оно определяется растворимостью соответствующих фторсодержащих солей в указанной системе и зависит от целого ряда факторов. При очистке ЭФК разработанным авторами [11] комбинированным методом с использованием осадительной суспензии на основе жидкого натриевого стекла и кальцинированной соды на первой стадии очистки в составе ОЭФК, ион-молекулярные формы фтора представлены гексафторсиликат-ионом, количественное содержание которого обусловлено растворимостью Na₂SiF₆. Имеющиеся в литературе [12] данные о растворимости в системе Na₂SiF₆ – H₃PO₄ – H₂O достаточно подробно изучены для разбавленных растворов ортофосфорной кислоты и не могут быть использованы в целях расчета применительно к концентрированным растворам ортофосфорной кислоты, что предопределило необходимость проведения самостоятельных исследований растворимости в указанных системах для области более высоких концентраций и температур, соответствующих реальным условиям действующего производства экстракционной фосфорной кислоты. В результате выполненного

авторами комплекса исследований по изучению растворимости в системе Na₂SiF₆ – H₃PO₄ – H₂O в изотермических и политермических режимах были получены экспериментальные данные о растворимости гексафторсиликата натрия в концентрированных растворах ортофосфорной кислоты, которые, в свою очередь, позволяют определить содержание ион-молекулярных форм фторидов, обусловленных взаимной растворимостью Na₂SiF₆ в растворах ЭФК [13].

Расчет ион-молекулярных форм фторидов и содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в ЭФК. При постоянной температуре в насыщенных водных растворах труднорастворимых электролитов устанавливается равновесие между твердым веществом и ионами. Константа равновесия такого процесса в общем виде рассчитывается по уравнению [14]:

$$K_S^T = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n, \quad (3)$$

где $[A^{n+}]^m$ и $[B^{m-}]^n$ – равновесные молярные концентрации ионов данного вещества, образующихся при электролитической диссоциации.

$$K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T = [\text{Na}^+]^2 \cdot [\text{SiF}_6^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot (1 \cdot S) = 4S^3. \quad (4)$$

Тогда для гексафторсиликата натрия выражение константы растворимости при температуре T имеет вид

$$K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T = \text{ПР} = 4(S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^T, \text{H}_3\text{PO}_4})^3, \quad (5)$$

где $S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^T, \text{H}_3\text{PO}_4$ – растворимость гексафторсиликата натрия в растворе ортофосфорной кислоты с концентрацией и температурой, соответствующими анализируемой ЭФК.

Растворимость гексафторсиликата натрия можно определить по формуле

$$S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^T, \text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{x \cdot \rho_{\text{ЭФК}}^T \cdot 10}{M_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}, \quad (6)$$

где x – массовая доля Na₂SiF₆ в системе Na₂SiF₆ – H₃PO₄ – H₂O при концентрации и температуре, соответствующих ЭФК, %; $\rho_{\text{ЭФК}}^T$ – плотность анализируемого раствора ЭФК, г/см³.

Процесс очистки ЭФК [11] выполняют с использованием избытка осадительных реагентов, что приводит к смещению равновесия в сторону ассоциации ионов. Так, избыток катионов натрия вызывает снижение концентрации гексафторсиликат-ионов, что, в свою очередь, обуславливает необходимость перерасчета растворимости Na_2SiF_6 по наименьшему содержанию ионов, образующих соединение (7–10).

Молярная концентрация катионов натрия в растворе ЭФК определяется по выражению

$$C_{\text{Na}^+}^{T, \text{ЭФК}} = \frac{\omega(\text{Na}^+) \cdot \rho_{\text{ЭФК}}^T \cdot 10}{M_{\text{Na}}}, \quad (7)$$

где $\omega(\text{Na}^+)$ – содержание ионов натрия в ЭФК, мас. %.

$$\omega(\text{Na}^+) = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{O}) \cdot M_{\text{Na}} \cdot 2}{M_{\text{Na}_2\text{O}}}, \quad (8)$$

где $\omega(\text{Na}_2\text{O})$ – содержание натрия в пересчете на оксид в ЭФК, мас. %.

$$K_{\text{SNa}_2\text{SiF}_6}^T = (2 \cdot C_{\text{Na}^+})^2 \cdot (C_{\text{SiF}_6^{2-}})^{-1}; \quad (9)$$

$$C_{\text{SiF}_6^{2-}} = \frac{K_{\text{SNa}_2\text{SiF}_6}^T}{(2 \cdot C_{\text{Na}^+})^2}. \quad (10)$$

Тогда молярная концентрация в пересчете на фторид-ион определяется по уравнению

$$C_{\text{F}^-}^{T, \text{ЭФК}} = C_{\text{SiF}_6^{2-}} \cdot 6. \quad (11)$$

Выражение для расчета содержания ион-молекулярных форм фторидов, обусловленных их взаимной растворимостью в ЭФК, имеет вид

$$\omega(\text{F}^-)_{\text{д}} = \frac{C_{\text{F}^-}^{T, \text{ЭФК}} \cdot M_{\text{F}}}{\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4, \text{ЭФК}}^T \cdot 10}. \quad (12)$$

Подставляя данные расчета согласно уравнению (12) и общему содержанию фторидов в ЭФК в уравнение (2), определяем количество фтора, содержащегося в ЭФК в составе комплексных ионов.

Численные значения величин, полученные при выполнении расчета содержания фтора в составе экстракционных фосфорных кислот в соответствии с описанной выше методологией, представлены в табл. 3.

Расчет содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений с учетом влияния примесей в ЭФК. С целью учета влияния

электростатического взаимодействия между ионами при описании растворов сильных электролитов на практике используют понятие средней ионной активности $\alpha_{\pm}$ [15]:

$$\alpha_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot v_{\pm} \cdot m, \quad (13)$$

где $\gamma_{\pm}$ – средний ионный коэффициент активности; $m_{\pm}$ – средняя ионная моляльность; $v_{\pm}$ – средний ионный стехиометрический коэффициент.

Значение среднего ионного коэффициента активности ($\gamma_{\pm}$) рассчитывается по уравнению предельного закона Дебая – Хюккеля [15]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (14)$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя, (при $T = 298$ К для водных растворов $A = 0,509$); z_+ и z_- – заряды катиона и аниона; I – ионная сила раствора, рассчитываемая по формуле [15]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2, \quad (15)$$

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

$$m_i = v_i \cdot m, \quad (16)$$

где v_i – стехиометрический коэффициент; m – моляльная концентрация вещества, содержащего ион, моль/кг ЭФК.

Уравнение (14) предельного закона Дебая – Хюккеля представляет собой математическое выражение первого приближения теории Дебая – Хюккеля, в котором не учитывается размер центрального иона. Данное приближение удовлетворительно описывает свойства растворов, ионная сила которых невелика ($I < 0,02$). В случае описания концентрированных растворов ЭФК ионная сила превышает 0,10, и величину среднего ионного коэффициента активности сильного электролита рассчитывают по третьему приближению теории Дебая – Хюккеля (17), которое принимает во внимание уменьшение диэлектрической проницаемости среды в области, непосредственно приближенной к центральному иону [15]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C'I, \quad (17)$$

где C' – коэффициент, определяемый экспериментально из зависимостей среднего ионного коэффициента активности от концентрации раствора сильного электролита.

Таблица 3

Данные расчета ион-молекулярных форм фторидов и содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в фосфорных кислотах

Вид кислоты	x , г/см ³	$\rho_{\text{ЭФК}}^T$, г/см ³	$S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^T$, моль/л	$K_{\text{SNa}_2\text{SiF}_6}^T$	$C_{\text{Na}^+}^{T, \text{ЭФК}}$, моль/л	$C_{\text{SiF}_6^{2-}}$, моль/л	$\omega(\text{F}^-)_{\text{д}}$, мас. %	$\omega(\text{F}^-)_{\text{к.и}}$, мас. %
ЭФК (Марокко) 23,18% P ₂ O ₅	0,393	1,255	0,02600	$7,219 \cdot 10^{-5}$	0,265	$2,567 \cdot 10^{-4}$	$2,332 \cdot 10^{-3}$	0,0727
УЭФК (Марокко) 48,01% P ₂ O ₅	0,045	1,470	0,00354	$1,771 \cdot 10^{-7}$	0,160	$1,723 \cdot 10^{-6}$	$1,337 \cdot 10^{-5}$	0,0419
УЭФК (Кировск) 48,74% P ₂ O ₅	0,038	1,45	0,00295	$1,031 \cdot 10^{-7}$	0,211	$5,764 \cdot 10^{-7}$	$4,531 \cdot 10^{-6}$	0,0399

Таблица 4

Данные расчета содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений с учетом влияния примесей в ЭФК

Вид кислоты	I	$\lg \gamma_{\pm}$	$C_{\text{SiF}_6^{2-}}$, моль/л	$\omega(\text{F})_{\text{д}}$, мас. %	$\omega(\text{F})_{\text{к.п}}$, мас. %
ЭФК (Марокко) 23,18% P_2O_5	3,5268	0,0411	$1,933 \cdot 10^{-4}$	$1,756 \cdot 10^{-3}$	0,0732
УЭФК (Марокко) 48,01% P_2O_5	3,9233	0,1082	$8,163 \cdot 10^{-7}$	$6,3301 \cdot 10^{-6}$	0,0419
УЭФК (Кировск) 48,74% P_2O_5	6,9559	0,653	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$4,98 \cdot 10^{-8}$	0,0399

Таблица 5

Сравнительные данные содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в растворах фосфорных кислот

Вид кислоты	Содержание, мас. %		
	общее содержание фтора	содержание фтора в составе комплексных соединений	
		1-й вариант	2-й вариант (с учетом влияния примесей в составе ЭФК)
ЭФК (Марокко) 23,18% по P_2O_5	0,0750	0,0727	0,0732
УЭФК (Марокко) 48,01% по P_2O_5	0,0420	0,0419	0,0419
УЭФК (Кировск) 48,74% по P_2O_5	0,0400	0,0399	0,0399

На практике при расчете среднего ионного коэффициента активности величину коэффициента C' определяют по формуле [15]:

$$C' = 0,1 |z_+ z_-|. \quad (18)$$

Термодинамическая константа растворимости в случае учета влияния электростатического взаимодействия между ионами имеет вид

$$K_S^T = (\gamma_{\pm} v_A^+ C_A^{n+})^m (\gamma_{\pm} v_B^- C_B^{m-})^n, \quad (19)$$

где v_A^+ и v_B^- – ионные стехиометрические коэффициенты катиона и аниона; C_A^{n+} и C_B^{m-} – молярная концентрация ионов, моль/л.

Величина константы растворимости при температуре T для гексафторсилката натрия рассчитывается по уравнению

$$K_{\text{S}_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T = 4 \cdot C_{\text{Na}^+}^2 \cdot C_{\text{SiF}_6^{2-}} \cdot \gamma_{\pm}, \quad (20)$$

откуда молярная концентрация гексафторсилкат ионов ($C_{\text{SiF}_6^{2-}}$)

$$C_{\text{SiF}_6^{2-}} = \frac{K_{\text{S}_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T}{4 \cdot C_{\text{Na}^+}^2 \cdot \gamma_{\pm}}. \quad (21)$$

Для расчета количества фторид-ионов, содержащихся в ЭФК за счет растворимости фторсодержащих соединений в исследуемой системе, с учетом влияния электростатического взаимодействия между ионами последовательно решаем уравнения (11) и (12). Подставляя полученные данные в уравнение (2), определяем количество фтора, содержащегося в ЭФК в составе комплексных ионов.

Численные значения величин, полученные при выполнении расчета содержания фтора в составе экстракционных фосфорных кислот с учетом содержащихся в них примесей в соответствии с

описанной выше методологией, представлены в табл. 4.

Сводные данные о содержании фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в растворах исследуемых фосфорных кислот, рассчитанные по предложенным методикам, приведены в табл. 5.

Заключение. Анализ полученных данных показывает, что различия в содержании фтора в составе комплексных соединений при использовании предлагаемых методов расчета для УЭФК отсутствуют, а для ЭФК незначительны и составляют менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Данный факт объясняется содержанием в анализируемых растворах кислот воды, являющейся основным растворителем в данной системе.

Полученные сведения подтверждают сделанное при описании процессов очистки ЭФК комбинированным методом заключение о невозможности достижения полного удаления соединений фтора с использованием лишь осадительного метода ввиду присутствия фтора в составе комплексных соединений. На основании вышеизложенного сделаем вывод, что содержание фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений является одним из критериев качества проведения процесса обесфторивания фосфорной кислоты осадительным методом, позволяет прогнозировать остаточное содержание фтора в ОЭФК в процессе обесфторивания комбинированным методом и является теоретическим обоснованием возможности достижения более глубокой степени обесфторивания ЭФК путем введения дополнительной стадии ее отдувки.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганика» (задание 2.1.9, № госрегистрации 20141339).

Список литературы

1. Кочетков С. П., Смирнов Н. Н., Ильин А. П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография. Иваново: ГОУВПО ИГХТУ, 2007. 304 с.
2. Разработка технологии получения ОФК пищевого качества из хибинской ЭФК / Б. В. Левин [и др.] // Труды НИУИФ 2004. Юбилейный вып. С. 105–118.
3. Физико-химические особенности кислотного разложения и получения экстракционной фосфорной кислоты на основе марокканских фосфоритов / О. Б. Дормешкин [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2024. Т. 60, № 2. С. 153–161.
4. Влияние видов фосфатного сырья на распределение примесей в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при получении ортофосфорной кислоты / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геология. 2024. № 2. С. 106–114. DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-13.
5. Обесфторивание фосфорной кислоты, содержащей комплексные соединения фтора типа криолита / О. С. Сулова [и др.] // Труды НИУИФ. 1976. Вып. 228. С. 115–117.
6. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты методом отдувки / В. М. Борисов [и др.] // Химическая промышленность. 1982. № 11. С. 663–666.
7. Белеванцев В. И., Пешевицкий Б. И. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука, 1978. 252 с.
8. Продан И. Е. Особенности процессов образования фосфатов железа (III) с заданным составом и структурой: дис. ... канд. техн. наук: 30.06.1982. Москва, 1988. 243 с.
9. Dissociation of phosphoric acid solutions at 25 °C / K. L. Ermore [et al.] // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69, no. 10. P. 3520–3525.
10. Ивакин А. А., Воронова Э. М. Равновесия в растворах ортофосфорной кислоты // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18, вып. 4. С. 885–889.
11. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом / О. Б. Дормешкин [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2024. № 6. С. 19–28.
12. Solubility of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in acidic solutions / Jérôme Frayret [et al.] // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 427. P. 356–364.
13. Исследовать особенности состава экстракционной фосфорной кислоты и содержание примесей при переработке фосфатного сырья различных месторождений: отчет о научно-исследовательской работе ГБ 24–107 / О. Б. Дормешкин [и др.]. Минск, 2024. 93 с.
14. Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990. 385 с.
15. Клындюк А. И., Петров Г. С., Чижова Е. А. Физическая химия. Минск: Адукацыя і выхаванне, 2024. 438 с.

References

1. Kochetkov S. P., Smirnov N. N., Il'in A. P. *Kontsentrirvaniye i ochistka ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty* [Concentration and purification of extraction phosphoric acid]. Ivanovo, GOUVPO IGKhtU Publ., 2007. 304 p. (In Russian).
2. Levin B. V., Grinevich A. V., Moshkova V. G., Korneva Z. N., Rakcheeva L. V., Tokmakova T. V. Development of technology for obtaining OFC food quality from the Khibinsky WFA. *Trudy NIUIF* [Proceedings of Research Institute by fertilizer and insectophungicides], 2004, anniversary issue, pp. 105–118 (In Russian).
3. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshik A. A. Physico-chemical features of acid decomposition and extraction of phosphoric acid based on Moroccan phosphorites. *Vestsi Natsyyanal'nyay akademii navuk Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus], series Sceinces Chemical, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 153–161 (In Russian).
4. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshik A. A. The effect of phosphate raw materials on the distribution of impurities in the $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system during the production of ortho-phosphoric acid. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2024, no. 2, pp. 106–114. DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-13 (In Russian).
5. Suslova O. S., Maltseva I. M., Arkhipova L. N. Respecting phosphoric acid containing comprehensive compounds of fluorine fluorine. *Trudy NIUIF* [Proceedings of Research Institute by fertilizer and insectophungicides], 1976, vol. 228, pp. 115–117 (In Russian).
6. Borisov V. M., Panov V. K., Grinevich A. V., Khryashchev S. V., Parfenov E. P., Safonov A. V. Study of the process of defluorination of extraction phosphoric acid by the blowing method. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical Industry], 1982, no. 11, pp. 663–666 (In Russian).
7. Belevancev V. I., Peshchevickij B. I. *Issledovaniye slozhnykh ravnovesiy v rastvore* [Study of complex equilibrium in the solution]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1978. 252 p. (In Russian).

8. Prodan I. E. *Osobennosti protsessov obrazovaniya fosfatov zheleza (III) s zadannymi sostavom i strukturoy. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Features of the formation of iron phosphates (III) with a given composition and structure. Dissertation PhD (Engineering). Moscow, 1988. 243 p. (In Russian).

9. Elmore K. L., Hatfield J. D., Dunn R. L., Jones A. D. Dissociation of phosphoric acid solutions at 25°C. *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, no. 10, pp. 3520–3525.

10. Ivakin A. A., Voronova E. M. Ravnovesiya v rastvorah ortofosfornoj kisloty. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1973, vol. 8, no. 4, pp. 885–889 (In Russian).

11. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshik A. A. Studying the process of bleeding extraction phosphoric acid with a combined method. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical Industry today], 2024, no. 6, pp. 19–28 (In Russian).

12. Frayret Jérôme, Castetbon Alain, Trouve Gérard, Potin-Gautier Martine. Solubility of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in acidic solutions. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 427, pp. 356–364.

13. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Vorobiev A. D., Mokhart M. S., Byshik A. A. *Issledovat' osobennosti sostava ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty i sodержaniye primesey pri pererabotke fosfatnogo syr'ya razlichnykh mestorozhdeniy: otchet o nauchno-issledavatel'skoy rabote GB 24-107* [To study the compositional features of extraction phosphoric acid and the content of impurities during the processing of phosphate raw materials from various deposits: research Report GB 24-107]. Minsk, 2024. 93 p. (In Russian).

14. Knorre D. G., Krylova L. F., Muzykantov V. S. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990. 385 p. (In Russian).

15. Klyndyuk A. I., Petrov G. S., Chizhova E. A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Minsk, Adukatsyya i vykhavanne Publ., 2024. 438 p. (In Russian).

Информация об авторах

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

Мохорт Марк Сергеевич – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

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

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

Information about the authors

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Mokhart Mark Sergeyevich – PhD student, the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

Hauryliuk Andrei Nikolayevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Vice Rector for Academic Affairs. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavrilyuk_andrew@mail.ru

Klyndyuk Andrei Ivanovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила 25.04.2025