

УДК 661.634.2.061

СОВМЕСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ФОСФОРНОЙ, СЕРНОЙ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТ

Н.Л. ВАГНАВЕЦ, Г.Д. КЛИНСКИЙ, Г.А. КЕСОЯН*

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Рост потребностей в фосфатах кормового и пищевого качества приводит к поиску новых способов очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), которая используется в качестве исходного сырья при их производстве. Отмечено, что одним из эффективных способов является очистка органическими растворителями, к числу которых относится трибутилфосфат. Особую трудность представляет очистка фосфорной кислоты от серной и плавиковой кислот ввиду близости их коэффициентов распределения при экстракции трибутилфосфатом. Исследована совместная экстракция фосфорной, серной и плавиковой кислот трибутилфосфатом в интервалах концентраций этих кислот, близких к их концентрациям в реально существующих растворах ЭФК. Даны рекомендации по организации процесса очистки.

С развитием производства жидких многокомпонентных удобрений (ЖМУ), кормовых и пищевых фосфатов-детергентов возрастают требования к качеству фосфорной кислоты (ФК) как к исходному сырью для их производства. Традиционное использование для этих целей термической фосфорной кисл-

оты (ТФК) осложнено высокими затратами электроэнергии на её производство. В связи с этим развивается производство очищенной ФК из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Экстракционная фосфорная кислота, изготовленная путём разложения необработанных или обработанных фосфатов ми-

* ОАО «Реатэкс»

неральными кислотами (например, серной кислотой), до определённой степени загрязнена примесями. Основными источниками примесей в ЭФК являются фосфориты и серная кислота. ЭФК загрязнена, с одной стороны, твёрдыми тонкодисперсными веществами (сульфат кальция, коллоидно-рассеянные вещества органического происхождения), с другой — растворёнными катионовыми и анионными примесями (Fe, Al, Ca, Mg, Na, K, SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F и др.) [3]. Эти примеси при её переработке оказывают отрицательное влияние на технологический процесс, на качество ФК и её производных.

Одним из направлений, дающих возможность перерабатывать экстракционную фосфорную кислоту не только в чистые ЖМУ, но и в кормовые (для скота) и пищевые фосфаты, является очистка ЭФК от примесей с помощью органических растворителей. Этот способ очистки получил широкое распространение за рубежом. Во многих странах существуют производства по очистке ЭФК органическими растворителями (Франция, Израиль, США, Бельгия и др.) с помощью разнообразных экстрагентов и оборудования. В России в настоящее время имеется одна промышленная

установка по производству ОФК мощностью 12 тыс. т P_2O_5 в год (ОАО «Воскресенский НИУиФ»). В 2000 г. на ней произведено 7.8 тыс. т P_2O_5 ОФК [5].

Сущность этого метода заключается в следующем (рис. 1). ЭФК приводят в тесный контакт с органическим растворителем, который частично или полностью не смешивается с водой и в который экстрагируется большая часть ФК. После разделения двух фаз водная фаза, (или рафинат), содержащая некоторое количество ФК и большую часть примесей, часто используется для производства удобрений, например, простого суперфосфата. В органической фазе - экстракте - содержится незначительное количество примесей, от которых можно дополнительно избавиться на стадии промывки. Фос-

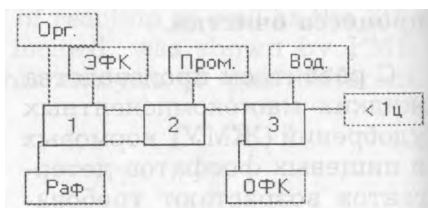


Рис. 1. Схема очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) методом экстракции органическими растворителями:

1 - экстракция, 2 - обратная промывка, 3 - реэкстракция, 1ц - рециркуляция растворителя на экстракцию

форная кислота, будучи затем реэкстрагирована из экстракта, отличается гораздо большей степенью чистоты, чем исходная кислота. В качестве органических экстрагентов можно использовать различные вещества. Как правило, все растворители делятся на две категории: хорошо смешивающиеся с водой (изопропанол, бутанол, изобутанол, и т.д.) и не смешивающиеся с водой или отличающиеся очень малой водорастворимостью (диизопропиловый эфир, трибутилфосфат, метил-изобутилкетон и др.). Из органических растворителей, не смешивающихся с водой, для очистки ЭФК часто используют трибутилфосфат (ТБФ) [2].

Применение органических растворителей в сравнении с другими методами очистки позволяет повысить производительность процесса и получить очищенную кислоту высокого качества, пригодную для получения кормовых, технических и пищевых фосфатов. Преимуществом этого метода является также то, что он позволяет очистить ФК от катионных и анионных примесей одновременно, а также провести извлечение сопутствующих ценных металлов [4, 1].

Основной характеристикой процесса экстракции является коэффициент распределения (Кд), который пред-

ставляет собой отношение равновесной концентрации распределяемого компонента в органической фазе к его равновесной концентрации в водной фазе (2). Наибольшую трудность представляет очистка от тех примесей, коэффициент распределения которых близок или превышает Кд целевого компонента. К наиболее трудно удаляемым примесям при очистке ЭФК органическими растворителями относятся серная кислота (СК) и плавиковая кислота (ПК). В связи с этим возникла необходимость в изучении совместной экстракции фосфорной, серной и плавиковой кислот.

Методика

Для изучения совместной экстракции фосфорной, серной и плавиковой кислот готовились модельные растворы с концентрациями фосфорной, серной и плавиковой кислот, близкими к их концентрациям в реально существующих растворах ЭФК. В качестве экстрагента был выбран трибутилфосфат (ТБФ). Исходный раствор приводился в контакт с чистым экстрагентом при перемешивании фаз с помощью магнитной мешалки с числом оборотов $n = 150 \div 200$ об/мин. Время контакта фаз составляло $20 \div 25$ мин. после чего эмульсию разделяли на фазы в делительной воронке.

Химический анализ состава рафината по содержанию кислот проводили следующими методами:

— фосфорную кислоту ----- фотометрически по фосфорно-ванадиево- молибденовому комплексу или титрованием раствором едкого натра в присутствии метилового оранжевого;

— серную кислоту — турбидиметрически с использованием 1% раствора крахмала в качестве стабилизатора;

— плавиковую кислоту — с помощью фторселективного электрода.

По уравнениям материального баланса (1) вычисляли концентрации кислот в экстракте и определяли их коэффициенты распределения (2).

$$X_n V_n^B = X_k V_k^B + Y_k V_k^O, \quad (1)$$

где X_n , X_k — начальная и конечная концентрации компонента в водной фазе; Y_k — конечная концентрация компонента в органической фазе; V_n^B , V_k^B — начальный и конечный объём водной фазы; V_k^O — конечный объём органической фазы.

$$K_d = C_y / C_x, \quad (2)$$

где C_y — равновесная концентрация компонента в органической фазе; C_x — равновесная концентрация компонента в водной фазе.

По результатам расчётов строились необходимые графики.

Кислоты, использованные в опытах, имели квалификацию «чда», а в качестве экстрагента использовался 100% ТБФ марки «хч».

Совместная экстракция бинарных смесей

Исходный раствор для изучения совместной экстракции смеси фосфорной и серной кислот имел концентрации: в интервале $C_{фк} = 5,7 \div 12,5$ М, а $C_{ск} = 0,2 \div 1$ М. Моделировали ступенчатый экстракционный процесс. На основании полученных данных (табл.1) можно сделать следующие выводы.

1. Коэффициенты распределения ФК увеличиваются в интервале равновесных концентраций в водной фазе $X = 6 \div 10$ М с $0,28 \div 0,30$ для чистой ФК до $0,30 \div 0,41$ при совместной экстракции с СК. С увеличением исходной концентрации СК Кд ФК незначительно повышается. При более низких равновесных концентрациях фосфорной кислоты $C_{фк} < 5,5$ М, значения Кд не отличались от соответствующих значений коэффициентов распределения чистой ФК (рис. 2).

2. Коэффициенты распределения серной кислоты увеличиваются в диапазоне равновесных концентраций $0,18 \div$

Т а б л и ц а 1

Совместная экстракция фосфорной и серной кислот ТБФ

С _{исх.} , М/л		Характеристики ФК			Характеристики СК		
ФК	СК	С _х , М/л	С _у , М/л	К _д	С _х , М/л	С _у , М/л	К _д
12,2	1,0	9,8	4,0	0,408	0,88	0,33	0,375
	0,3	9,8	3,2	0,326	0,29	0,05	0,172
	0,2	8,8	2,7	0,307	0,18	0,025	0,139
9,8	0,88	7,8	2,7	0,346	0,84	0,17	0,202
	0,29	7,3	2,4	0,329	0,28	0,05	0,179
	0,18	6,8	2,1	0,309	0,17	0,03	0,170
7,3	0,83	5,6	1,6	0,285	0,67	0,12	0,179
	0,28	5,6	1,5	0,263	0,28	0,04	0,142
	0,17	5,6	1,4	0,250	0,18	0,02	0,111
5,7	0,67	3,2	0,8	0,250	0,63	0,062	0,098
	0,28	4,5	1,1	0,244	0,28	0,020	0,071
	0,18	4,5	1,1	0,244	0,19	0,011	0,053

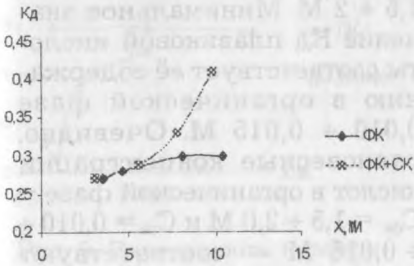


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации в водной фазе при экстракции чистой фосфорной кислоты (ФК) и её совместной экстракции с серной кислотой (ФК+СК)

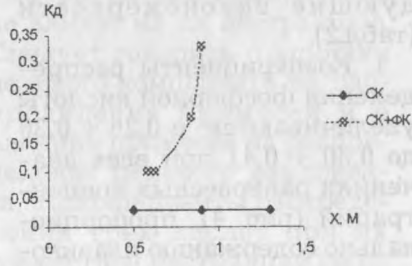


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации в водной фазе при экстракции чистой серной кислоты (СК) и её совместной экстракции с фосфорной кислотой (СК+ФК)

÷ 0,90 М с 0,03 ÷ 0,05 до 0,1 ÷ 0,3 (рис. 3). Относительное изменение К_д серной кислоты значительно больше увеличения К_д фосфорной кислоты при их совместной экстракции. Даже при низких концентрациях СК (0,2 -г 0,3 М) наблю-

дается её экстракция совместно с фосфорной кислотой.

3. Степень извлечения фосфорной кислоты несколько выше степени извлечения серной кислоты на всём диапазоне концентраций. Извлечение серной кислоты су-

щественно снижается при равновесной концентрации ФК < 5 М.

Можно говорить о взаимовысаливающем действии фосфорной и серной кислот на процесс экстракции друг друга.

Для совместной экстракции фосфорной и плавиковой кислот в качестве исходных брали растворы с содержанием компонентов: $C_{\text{фк}} = 5,5 \div 13,0$ М, $C_{\text{пк}} = 0,10 \div 0,45$ М, что соответствует их содержанию в растворах ЭФК.

При совместной экстракции фосфорной и плавиковой кислот наблюдаются следующие закономерности (табл.2).

1. Коэффициенты распределения фосфорной кислоты увеличиваются с $0,26 \div 0,30$ до $0,30 \div 0,41$ при всех значениях равновесных концентраций (рис. 4), пропорционально содержанию плавиковой кислоты в растворе.

2. При совместной экстракции с фосфорной кислотой наблюдается снижение коэффициента распределения плавиковой кислоты с $1,45 \div 1,50$ для чистой ПК до $0,13 \div 1,25$ (рис. 5). Извлечение плавиковой кислоты сначала выше, а потом несколько ниже извлечения ФК. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации в водной фазе для плавиковой кислоты имеет минимум в интервале равновесных концентраций ФК в водной фазе $5 \div 6$ М и в органической фазе $1,5 \div 2$ М. Минимальное значение Кд плавиковой кислоты соответствует её содержанию в органической фазе $0,010 \div 0,015$ М. Очевидно, равновесные концентрации кислот в органической фазе - $C_{\text{фк}} = 1,5 \div 2,0$ М и $C_{\text{пк}} = 0,010 \div 0,015$ М — соответствуют минимуму извлечения ПК.

Т а б л и ц а 2

Совместная экстракция фосфорной и плавиковой кислот

$C_{\text{исх.}}, \text{ М}$		Характеристики ФК			Характеристики ПК		
ФК	ПК	$C_x, \text{ М/л}$	$C_y, \text{ М/л}$	Кд	$C_x, \text{ М/л}$	$C_y, \text{ М/л}$	Кд
12,5	0,45	10,3	4,25	0,413	0,20	0,25	1,250
	0,24	10,4	3,35	0,322	0,18	0,11	0,611
10,3	0,20	8,30	2,71	0,326	0,11	0,09	0,818
	0,18	8,40	2,60	0,310	0,10	0,03	0,330
8,5	0,11	5,50	1,78	0,323	0,12	0,017	0,142
	0,10	5,70	1,80	0,315	0,11	0,014	0,130
5,5	0,11	4,00	1,28	0,320	0,085	0,027	0,318
	0,07	4,30	1,25	0,291	0,045	0,014	0,311

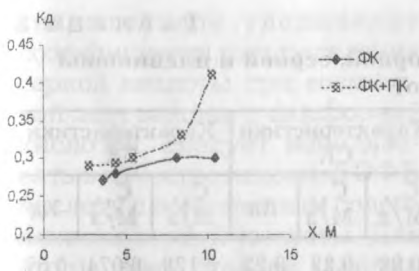


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации в водной фазе при экстракции чистой фосфорной кислоты (ФК) и её совместной экстракции с плавиковой кислотой (ФК+ПК)

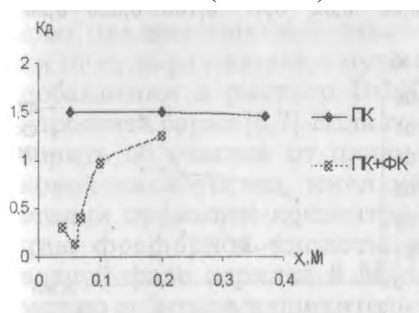


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации в водной фазе при экстракции чистой плавиковой кислоты (ПК) и её совместной экстракции с фосфорной кислотой (ПК+ФК)

Очевидно, что плавиковая кислота усиливает экстракцию фосфорной, которая, в свою очередь, подавляет экстракцию ПК.

Изучение совместной экстракции фосфорной, серной и плавиковой кислот проводили на модельных растворах

с концентрациями, близкими к реально существующим концентрациям этих кислот в растворах ЭФК: $C_{\text{ФК}} = 4,5 \div 12,5$ М, $C_{\text{СК}} = 0,2 \div 1$ М, $C_{\text{ПК}} = 0,25 \div 0,4$ М. Исходные концентрации кислот в ЭФК имеют следующие значения: $C_{\text{ФК}} = 12,5$ М, $C_{\text{ПК}} = 0,25 \div 0,5$ М, $C_{\text{СК}} = 0,15 \div 0,60$ М, а соотношение исходных концентраций кислот в модельных растворах и в растворах ЭФК находятся в следующих диапазонах: $C_{\text{ФК}}/C_{\text{ПК}} = 20 \div 120$, $C_{\text{ФК}}/C_{\text{ПК}} = 25 \div 50$.

Изменение концентраций примесных кислот в модельных растворах практически не влияет на их экстракцию. Следует говорить о влиянии целевого компонента на распределение примесей и о влиянии примесей на распределение целевого компонента. Коэффициенты распределения трёх кислот при их совместной экстракции соответствуют значениям Кд для соответствующих равновесных концентраций при экстракции бинарных смесей (табл. 3).

Выводы

1. С повышением концентрации примесных кислот коэффициент распределения фосфорной кислоты в интервале равновесных концентраций в водной фазе $5 \div 10$ М увеличивается с $0,28 \div 0,30$ для чистой фосфорной кислоты до $0,31 \div 0,37$.

Таблица 3

Совместная экстракция фосфорной, серной и плавиковой кислот

С _{исх.} , М/л			Характеристики ФК			Характеристики СК			Характеристики ПК		
ФК	СК	ПК	С _х ' М/л	С _у ' М/л	Кд	С _х ' М/л	С _у ' М/л	Кд	С _х ' М/л	С _у ' М/л	Кд
12,5	1,0	0,25	8,51	3,13	0,37	0,98	0,23	0,23	0,129	0,074	0,57
	0,4	0,12	9,00	2,88	0,32	0,31	0,06	0,19	0,110	0,055	0,50
9,10	0,90	0,20	7,35	2,65	0,36	0,75	0,13	0,17	0,183	0,067	0,37
	0,30	0,13	7,50	2,40	0,32	0,29	0,05	0,16	0,125	0,044	0,35
7,35	0,75	0,14	5,65	1,92	0,34	0,64	0,09	0,14	0,130	0,013	0,10
	0,28	0,12	5,75	1,84	0,32	0,27	0,03	0,12	0,120	0,015	0,13
5,70	0,70	0,14	4,26	1,17	0,28	0,64	0,07	0,11	0,120	0,025	0,21
	0,28	0,12	4,50	1,15	0,26	0,29	0,02	0,07	0,100	0,020	0,20

2. При экстракции чистой серной кислоты в диапазоне равновесных концентраций в водной фазе $0,2 \div 1$ М её коэффициент распределения принимает значения $0,03 \div 0,05$. В случае совместной экстракции с фосфорной и плавиковой кислотами Кд серной кислоты увеличивается до $0,07 \div 0,23$.

3. Коэффициент распределения плавиковой кислоты снижается при совместной экстракции с фосфорной и серной кислотами. Изменение концентрации серной кислоты не оказывает влияния на процесс экстракции ПК. Снижение равновесной концентрации фосфорной кислоты приводит к снижению коэффициента распределения плавиковой кислоты. На графике зависимости $K_d = f(X^{\wedge})$ имеется минимум, (рис. 6). Как

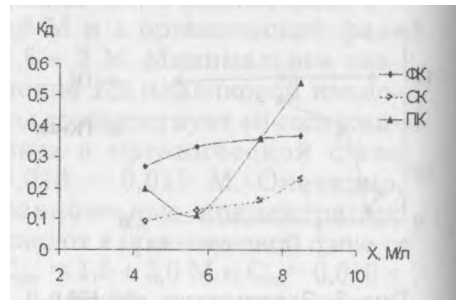


Рис. 6. Совместная экстракция фосфорной, серной и плавиковой кислот.

и в случае экстракции смеси фосфорной и плавиковой кислот минимальное значение $K_d = 0,11 \div 0,13$ соответствует равновесным концентрациям фосфорной и плавиковой кислот в органической фазе $У_{фк} = 1,5 \div 2$ М (при этом $X_{фк} = 5-6$ М) и $У_{пк} = 0,010 \div 0,015$ М.

Если говорить о практическом применении полученных данных, то, учитывая

значительное увеличение коэффициента распределения серной кислоты при совместной экстракции с фосфорной кислотой, следует использовать в качестве исходной ЭФК кислоту с пониженным содержанием серной кислоты. Для этого перед стадией очистки органическими растворителями вводят стадию химической очистки от трудноудаляемых примесей. Например, схема очистки фосфорной кислоты по способу фирмы Прейон (Бельгия) включает в себя стадию предварительной очистки от сульфат-анионов путём добавления в раствор ЭФК карбоната бария [6,7]. Если говорить об очистке от плавиковой кислоты, то, имея на стадии промывки концентрацию фосфорной кислоты в водной фазе порядка 6 М/л, можно добиться дополнительной очистки от фторидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голышко З.Ш., Ласкорин Б.Н., Целищев Г.К. При-

менение экстракции в технологии получения чистой фосфорной кислоты и солей на её основе. — Материалы VI Всесоюз. конф. по химии экстракции. Кемерово, 1981. —

2. *Гриневич А.В., Мошкова В.Г. и др.* О некоторых направлениях повышения качества очищенной ЭФК трибутилфосфатом. — Материалы XII Всерос. конф. по экстракции. М., 2001. — 3. *Кармышов В.Ф.* Химическая переработка фосфоритов. М., Химия, 1983. — 4. *Федянина Л.Б.* Закономерности экстракции некоторых кислот и солей металлов нейтральными экстрагентами. М., Химия, 1978. — 5. *Целищев Г.К., Голышко З.С.* Экстракция фосфорной кислоты и её применение в производстве солей и удобрений. — Сб. Современные проблемы химии и технологии экстракции, т. 2, РАН, 1999, с.270 — 283. — 6. *Davister A., Pieterbroeck M.* — Chem. Eng. Prog., 1982, March, p. 35-39. — 7. P and P, 1976, N86, p. 16-18.

*Статья поступила
13 июня 2002 г.*

SUMMARY

The effective method of production of pure phosphoric acid (PA) is purification of the raw PA in the solvent extraction process. The solvent used is the tributyl phosphate (TBP). H_2SO_4 and HF are hardly removed admixtures. In connection with the above said investigations of joint extraction of phosphoric, sulphuric and fluoric acids have been performed. Distribution coefficients for acids between TBP and aqueous phase have been determined in the concentration range of acids, equal to their content in the raw PA. Recommendations on the purification process organization have been given.