

УДК 661.634.2.061

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЧИЩЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННЫМ СПОСОБОМ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Е.С. ЧАЩИНА, Н.Л. БАГНАВЕЦ

(Кафедра неорганической и аналитической химии  
РГАУ - МСХА имени КА. Тимирязева)

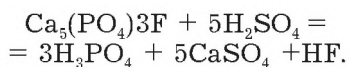
**Изучены особенности экстракционной очистки фосфорной кислоты с использованием 100%-го трибутилфосфата и основные параметры экстракционной системы. Было синтезировано удобрение  $MgNH_4PO_4$  в двух видах с использованием химически чистой и очищенной экстракционным способом фосфорной кислоты. Получены данные о влиянии  $MgNH_4PO_4$  на выращивание гибрида томата.**

**Ключевые слова:** экстракционная очистка, фосфорная кислота, экстрагент, фосфорные удобрения.

Фосфорная кислота имеет большое значение как один из важнейших компонентов питания растений.

Для производства фосфорных и комбинированных удобрений используют ортофосфорную кислоту и требования к ее качеству постоянно возрастают.

Наиболее перспективным сырьем для получения очищенной фосфорной кислоты в настоящее время считается экстракционная фосфорная кислота (ЭФК), полученная кислотным вскрытием фосфоритов и прошедшая стадию дополнительной очистки от примесей [2]:



Основными источниками примесей в ЭФК являются фосфориты и серная кислота [1, 8].

Сущность метода экстракционной очистки фосфорной кислоты (ФК) за-

ключается в следующем: ЭФК приводят в тесный контакт с органическим растворителем, который частично или полностью не смешивается с водой и в который экстрагируется большая часть фосфорной кислоты и небольшое количество примесей. После разделения двух фаз водная фаза или рафинат, содержащая некоторое количество ФК и большую часть примесей, часто используется для производства удобрений. Фосфорная кислота, будучи затем реэкстрагирована из экстракта (органической фазы), отличается гораздо большей степенью чистоты, чем исходная [6, 7].

Разработка технологии очистки фосфорной кислоты (ФК) начинается с изучения основных параметров экстракционной системы: коэффициент распределения ( $K_d$ ), степень извлечения целевого компонента, вязкости растворов и т.п. В качестве экстрагент-

тов использовали нейтральные растворители: 100% трибутилфосфат (ТБФ) и 100% триамилфосфат (ТАФ).

### Методика

Эксперимент проводили следующим образом: водную и органическую фазы приводили в контакт и эмульгировали с помощью магнитной мешалки ММ-5 (число оборотов 400~450 / мин). Время контакта фаз составляло 15 мин, что соответствует достижению равновесия в процессе экстракции. Разделение фаз проводили в делительной воронке, измеряли объемы фаз, плотность рафината и определяли концентрацию ФК методом титрования раствором NaOH с индикатором метиловым оранжевым. Концентрацию ФК в органической фазе определяли по уравнению материального баланса:

$$X_n \cdot V_n^B = X_{KC} V_K^B + Y \cdot V_K, \quad (1)$$

где  $X_n$  и  $X_K$  — начальная и конечная концентрации ФК в водной фазе;  $Y$  — концентрация ФК в органической фазе (экстракте);  $V_n^B$  и  $V_K^B$  — начальный и конечный объемы водного раствора ФК;  $V_K^O$  — конечный объем органической фазы.

Далее вычисляли Kd как отношение равновесных концентраций ФК в органической (Y) и водной (X) фазах:

$$Kd = Y/X. \quad (2)$$

Эксперимент проводили перекрестным методом, когда рафинат предыдущей стадии является исходной водной фазой для следующего контакта, а в качестве органической фазы выступает чистый экстрагент.

Фосфорную кислоту реэкстрагировали водой. Реэкстракт использовали для получения удобрения — магний-аммонийфосфата  $MgNH_4PO_4$ , который синтезировали на основе химически чистой и экстракционно очищенной ФК.

Методика получения магний-аммонийфосфата приведена в [4]. В ста-

кан вместимостью 500 мл приливали 100 мл 10%-го раствора хлорида магния, прибавляли 60 мл 2 н. раствора HCl и 140 мл дистиллированной воды. В полученный раствор добавляли 40 г гидрофосфата натрия  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  и нагревали до кипения. К горячему раствору приливали в присутствии фенолфталеина 10%-й раствор гидроксида аммония до щелочной реакции среды. Полученный отфильтрованный осадок высушивали и использовали в вегетационном опыте.

Опытная культура — гибрид томата сорта Верлиока, повторность опыта 5-кратная. Опытные делянки изолировали друг от друга. В качестве субстрата использовали верховой и низинный торф, который содержал весьма низкие количества доступных питательных веществ. В сосуды для посадки томатов набивали по 7 л смеси верхового и низинного торфа с добавлением питательных веществ.

### Схема вегетационного опыта

До высадки рассады на одно растение вносили:

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O + MgNH_4PO_4 + H_2O$ , что соответствует 5 г  $P_2O_5$ , 0,824 г Mg и 0,464 г N на одно растение, и микроэлементы.

Вариант 1 —  $Ca(H_2PO_4)_2 + NKMg$  — в подкормки; 2 —  $MgNH_4PO_4$  на основе очищенной ФК +  $CaHPO_4 + NK$  (с учетом N в фосфорсодержащем удобрении); 3 —  $MgNH_4PO_4$  на основе химически чистой ФК +  $CaHPO_4 + NK$  (с учетом N в фосфорсодержащем удобрении).

Все варианты выравнены по содержанию элементов питания.

За 11 подкормок на одно растение вносили 14 г  $K_2O$ , 8 г N, 0,176 г Mg и микроэлементы.

В капсулы на одно растение (на сосуд) за период вегетации вносили питательные вещества: 10 г N, 5 г  $P_2O_5$ , 18 г  $K_2O$  и 1 г Mg.

В опыте использовали следующие соли:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а также соли, содержащие микроэлементы.

### Результаты и их обсуждение

Результаты исследования процесса экстракции ФК 100%-м ТБФ представлены в таблице 1. Характерной особенностью процесса экстракции ФК ТБФ является увеличение  $K_d$  с повышением концентрации ФК, что связано с изменением состава экстрагируемого комплекса, который представляет собой соединение молекул ФК, воды и экстрагента [3]. Следует отметить, что в широком диапазоне концентраций значение  $K_d$  остается практически постоянным, порядка 0,30. В ходе эксперимента в большинстве точек соотношение объемов органической и водной фаз было равно 1, при этом степень извлечения ( $\psi$ ) находилась в интервале значений 30-35%.

Таблица 1

#### Основные параметры процесса экстракции фосфорной кислоты 100% ТБФ

Исходная концентрация ФК, моль/л	X, моль/л	Y, моль/л	$K_d$	Вязкость экстракта, $\mu$
13,16	11,30	3,75	0,33	93,89
11,30	9,61	2,91	0,30	65,22
9,61	6,98	2,27	0,30	46,50
7,59	6,48	1,75	0,27	34,16
6,48	4,32	1,11	0,25	20,77

Результаты изучения экстракционного процесса с использованием 100%-го ТАФ в качестве экстрагента (табл. 2) показывают, что тенденция увеличения коэффициента распределения ФК с повышением концентрации сохраняется, однако при сравнении  $K_d$  (рис. 1) и вязкости экстрактов (рис. 2) следует сделать вывод о

преимуществах использования ТБФ (табл. 3).

Таблица 2

#### Основные параметры процесса экстракции фосфорной кислоты 100% ТАФ

Исходная концентрация ФК, моль/л	X, моль/л	Y, моль/л	$K_d$	Вязкость экстракта, $\mu$
13,16	10,02	2,90	0,29	122,39
10,02	7,77	2,11	0,27	95,96
7,77	6,60	1,49	0,22	70,00
6,60	5,98	1,15	0,19	46,54
5,98	4,46	0,85	0,19	26,14

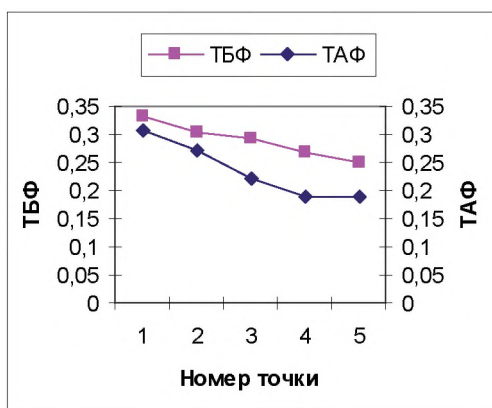


Рис. 1. Коэффициенты распределения фосфорной кислоты при экстракции 100% ТБФ и 100% ТАФ

В результате проведенных исследований для очистки фосфорной кислоты в качестве экстрагента был выбран ТБФ. С его помощью была получена очищенная ФК, использованная для синтеза магний-аммонийфосфата, который в дальнейшем вошел в состав питательной смеси в вегетационном опыте.

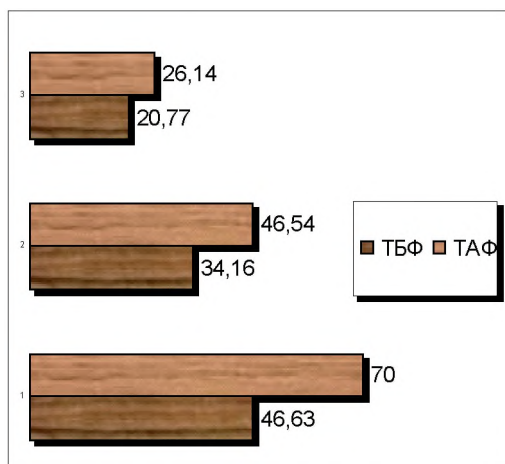
Исследования в ходе вегетационного опыта проводили в агрохимической лаборатории имени Д.Н. Прянишникова кафедры агрохимии РГАУ - МСХА имени К.А. Тимирязева.

Таблица 3

**Значения коэффициентов распределения и вязкости при экстракции фосфорной кислоты ТБФ и ТАФ**

Kd		μ	
ТБФ	ТАФ	ТБФ	ТАФ
0,33	0,29	93,89	122,39
0,30	0,27	65,22	95,96
0,29	0,22	46,63	70,00
0,27	0,19	34,16	46,54
0,25	0,19	20,77	26,14

Целью вегетационного опыта было изучение сравнительного действия эквивалентных доз питательных веществ минеральных солей, полученных из фосфорной кислоты разной степени очистки. При этом использовали разные способы внесения удобрений [5]: 1 — непосредственные подкормки, производимые 1 раз в



**Рис. 2.** Вязкость органической фазы при экстракции 100% ТБФ и 100% ТАФ

7 дней; 2 — внесение капсулированных удобрений при закладке опыта.

Результаты вегетационного опыта представлены в таблице 4.

Таблица 4

**Сравнительное действие растворимых капсулированных удобрений с ограниченной растворимостью на урожай (кг) плодов томата**

Вариант	Урожай плодов томата по повторностям на одно растение, кг					S	В среднем на растение
	1	2	3	4	5		
1	2,67	2,72	2,86	2,83	2,75	13,83	2,76
2	2,86	2,78	2,98	2,92	2,77	14,26	2,85
3	2,93	2,85	2,79	2,91	2,87	14,35	2,87

$HCp_{0,95} = 0,27$

Данные таблицы 4 свидетельствуют о том, что полученное нами с использованием очищенной 100%-м трибутилфосфатом удобрение магний-аммонийфосфат (вариант 2) не уступало по стимулирующему действию такому же удобрению, полученному с использованием химически чистой фосфорной кислоты (вариант 3).

Средняя урожайность по вариантам отличается незначительно. Урожайность колеблется от 2,76 до

2,87 кг. Из этого следует, что была достигнута достаточная степень очистки кислоты от примесей при использовании в качестве экстрагента 100%-го ТБФ.

### Выводы

1. В качестве экстрагента для очистки фосфорной кислоты от примесей был выбран 100%-й трибутилфосфат. Очищенную с помощью этого органического растворителя фосфорную кис-

лоту использовали наряду с химически чистой кислотой для синтеза удобрения магний-аммонийфосфата.

2. Добавление магний-аммонийфосфата положительно влияет на урожай томатов. При этом добавление в питательный субстрат  $MgNH_4PO_4$ , синтезированного на основе очищенной экстракционным способом фосфорной кис-

лоты, практически не отличается от результатов урожайности томатов при использовании  $MgNH_4PO_4$ , полученного на основе химически чистой ФК. Следовательно, нами достигнута достаточная степень очистки фосфорной кислоты 100%-м трибутилфосфатом с целью дальнейшего ее использования в практических целях.

*Рецензент* — д. с.-х. н. С.Л. Белопухов

### Библиографический список

1. *Багнавец Н.Л., Клинекий Г.Д., Каеоян Г.А.* Совместная экстракция фосфорной, серной и плавиковой кислот // Известия ТСХА. М., 2002. Вып. 4.
2. *Кармышов В.Ф.* Химическая переработка фосфоритов. М., 1983.
3. *Нзаангимана Э., Михайличенко А.И.* Экстракция фосфорной и серной кислот диизооктилметилфосфонатом и трибутилфосфатом из их водных бинарных растворов // Химия и химическая технология неорганических веществ. Сб. науч. тр. М., 2001.
4. *Платонов Ф.П., Дейкова З.Е.* Практикум по неорганической химии: Уч. пособ. для с.-х. и биол. специальностей вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1985.
5. Технология выращивания томатов и огурцов малообъемным способом на торфоплитах // Гавриш, 2005. № 1. С. 6-8.
6. Пат. Великобритании № 1601428 / Rhone-Poulenc Industries.
7. Пат. США № 4197280 / Stauffer Chemical Co.
8. *Davister A., Pieterbroeck M.* Chem. Eng. Prog., 1982. March. P. 35-39.

### SUMMARY

Phosphoric acid extraction purification peculiarities, using both 100% tributyl phosphate and extraction system main parameters, have been investigated. The fertilizer  $MgNH_4PO_4$ , in its two kinds, has been synthesized, chemically pure, purified by extraction method, phosphoric acid being used. Data on  $MgNH_4PO_4$  effect on tomato hybrid growing are collected.

**Key words:** extraction purification, phosphoric acid, extractant, phosphoric fertilizers.

**Чашина Елена Сергеевна** — сотрудник Федеральной службы по ветеринарному и фитосанитарному надзору. Тел. (916) 884-10-69.

**Багнавец Наталья Леонидовна** — доцент кафедры неорганической и аналитической химии, к. т. н. Эл. почта: [bagnavec@rambler.ru](mailto:bagnavec@rambler.ru)