

СЕРГЕЙ КУСМАНОВ, ОЛЕГ АКАЕВ, ТАТЯНА АКАЕВА¹

ЭКСТРАКЦИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СИСТЕМЫ
 $\text{CaO} - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ТРИБУТИЛФОСФАТА И РАЗБАВИТЕЛЕЙ
ЦИКЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

EXTRACTION OF PHOSPHORIC ACID FROM THE
SYSTEM $\text{CaO} - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ WITH TRIBUTYL
PHOSPHATE AND CYCLIC DILUENTS

Аннотация

В статье рассматриваются вопросы извлечения фосфорной кислоты из продуктов разложения природных фосфатов с помощью азотной кислоты. В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат, бензол, ксилол и циклогексан. Определены характеристики процесса экстракции. Рассчитаны константы скорости экстракции и предложена оптимальная продолжительность процесса.

Ключевые слова: фосфорная кислота, экстракция, кинетика, степень извлечения

Abstract

The article touches upon the questions of extraction of phosphoric acid from the products of nitric acid decomposition of natural phosphates. Tributyl phosphate, benzene, xylene, cyclohexane, chlorobenzene and nitrobenzene are used as extractants. It defined the characteristics of the extraction. It calculated rate constants of the extraction and it suggested the optimal duration of the process.

Key words: phosphoric acid, extraction, kinetics, the degree of extraction

¹ К.т.н., доцент Сергей Александрович Кусманов, д.т.н., профессор Олег Павлович Акаев, к.т.н., доцент Татьяна Карповна Акаева, Костромской государственный университет имени Н. А. Некрасова.

1. Введение

Фосфорная кислота имеет широкое применение в хозяйственной деятельности. Она и ее соли применяются в производстве удобрений, пищевой, сахарной, керамической, стекольной, текстильной промышленности, машиностроении. В настоящий момент наблюдается спад производства термической фосфорной кислоты из-за высоких энергозатрат. В связи с этим актуальным является получение экстракционной фосфорной кислоты сернокислотным, азотнокислотным или солянокислотным разложением природных фосфатов с последующей ее очисткой от примесей [1; 2]. Наиболее распространенным способом очистки фосфорной кислоты является экстракция H_3PO_4 из продукта разложения природных фосфатов с помощью различных экстрагентов. В качестве экстрагентов используются органические растворители, не смешивающиеся с водой. Более высокой селективностью к фосфорной кислоте обладает трибутилфосфат $(C_4H_9)_3PO_4$ [3]. Высокая стоимость трибутилфосфата делает технологический процесс малоэкономичным, поэтому целесообразно осуществлять поиск новых экстрагентов или разбавлять трибутилфосфат более дешевыми разбавителями.

Цель данной работы заключается в получении очищенной фосфорной кислоты экстракционным методом с использованием трибутилфосфата (ТБФ), разбавленного растворителями циклического строения: бензолом, ксилолом и циклогексаном.

2. Материалы и методы исследования

Фосфорную кислоту извлекали из продукта разложения природных фосфатов азотной кислотой (АКВ). Химический анализ АКВ осуществлялся по стандартным методикам: содержание фосфатов и фторид-ионов определялось фотоколориметрическим методом, оксидов кальция, магния, железа и алюминия, а также свободной азотной кислоты – титриметрическим методом.

Экстракция фосфорной кислоты осуществлялась встряхиванием в делительной воронке равных объемов АКВ и экстрагента с помощью аппарата для встряхивания. Температура процесса составляла 22 и 40°C, продолжительность – от 1 секунды до 5 минут. В качестве экстрагентов использовался трибутилфосфат, разбавленный бензолом, ксилолом и циклогексаном (табл. 1).

Таблица 1

Свойства органических разбавителей

| Вещество | Молярная масса, г/моль | Плотность, кг/м ³ | Вязкость, мПа·с | Температура кипения, °С |
|-------------|------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------|
| Бензол | 78,11 | 0,8786 | 0,6468 | 80,1 |
| о-Ксилол | 106,16 | 0,8802 | 0,8090 | 144,4 |
| Циклогексан | 84,16 | 0,7790 | 1,0217 | 80,74 |

Содержание фосфорной кислоты в экстракте определялось кислотно-основным титрованием по первой ступени диссоциации, в рафинате – фотоколориметрическим методом. Коэффициент распределения определялся как отношение содержания кислоты в экстракте к ее содержанию в рафинате:

$$D = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{эк}}}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{р}}} \quad (1)$$

Степень извлечения (%) рассчитывалась как

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{р}}}{V_{\text{эк}}}} \cdot 100 \quad (2)$$

где $V_{\text{р}}$ – объем рафината после экстракции; $V_{\text{эк}}$ – объем экстракта после экстракции.

Реэкстракция кислоты из экстракта осуществлялась встряхиванием равных объемов экстрагента и воды при условиях, аналогичных для экстракции. Методы определения фосфорной кислоты в экстракте и рафинате те же, что и при экстракции. Коэффициент распределения рассчитывался по уравнению (1), а степень реэкстракции (%) по уравнению:

$$R = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{р}} \cdot V_{\text{р}}}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{эк}} \cdot V_{\text{эк}} + [\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{р}} \cdot V_{\text{р}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Константа скорости экстракции и реэкстракции рассчитывалась по уравнению:

$$k = \frac{2,3}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x} \quad (4)$$

где t – время экстракции, с; a – концентрация фосфорной кислоты в АКВ, %; x – концентрация фосфорной кислоты, проэкстрагировавшей в экстрагент (или реэкстрагировавшей в воду) за данный период времени, %.

3. Результаты исследования и их обсуждение

Экспериментальные данные, полученные при анализе АКВ, показали высокое содержание в ней свободной фосфорной кислоты (33,57 %), что делает целесообразным выделить ее из данной системы. Кроме фосфорной кислоты в составе АКВ находится некоторое количество азотной кислоты (5,33 %) и оксида кальция (5,23 %). Малое количество оксидов магния (1,78 %), алюминия (0,72 %) и железа (0,57 %) не загрязняет раствор фосфорной кислоты в вытяжке. Плотность АКВ равна 1,46 г/см³ и не превышает предельно допустимого значения 1,55 г/см³. Таким образом, АКВ представляет собой сложную систему, содержащую в основном фосфорную кислоту, азотную кислоту, нитрат кальция, а также нитрат магния, полуторные окислы и другие соединения.

После экстракции фосфорной кислоты из АКВ трибутилфосфатом, разбавленным бензолом на 20, 40 и 60 % (здесь и далее используется % по объему), были получены следующие результаты (рис. 1).

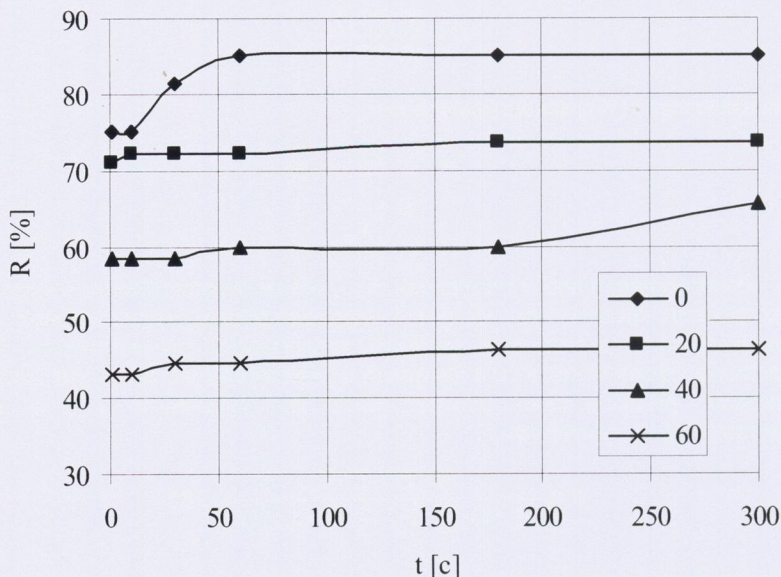


Рис. 1. Зависимость степени извлечения фосфорной кислоты из АКВ трибутилфосфатом, разбавленным бензолом, от продолжительности экстракции

Fig. 1. Dependence of the degree of extraction of phosphoric acid from the system $\text{CaO} - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ with tributyl phosphate and benzene from the duration of the extraction

Показано, что при использовании исследуемых экстракционных смесей степень извлечения фосфорной кислоты в экстрагент со временем увеличивается. В то же время при увеличении степени разбавления ТБФ бензолом данная характеристика уменьшается, что можно объяснить меньшей экстракционной способностью разбавителя по сравнению с ТБФ. Замечено, что для чистого ТБФ коэффициент распределения и степень извлечения значительно увеличиваются через 1 минуту экстракции, тогда как при разбавлении данные характеристики увеличиваются незначительно. Аналогичные зависимости наблюдаются и для остальных разбавителей (табл. 2): с увеличением разбавления степень извлечения уменьшается, значение экстракционной емкости достигается за 1 минуту экстракции. Константы скорости экстракции, рассчитанные для временного отрезка насыщения экстрагента кислотой, соответствуют характеру изменения степени извлечения от продолжительности

процесса: при использовании чистого ТБФ значение константы на порядок выше, чем при разбавлении органическими растворителями.

Таблица 2

Сравнительные характеристики процесса экстракции с использованием различных разбавителей при $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t = 1$ минута

| Разбавитель | Степень экстракции при разной степени разбавления ТБФ (%) | | | | $k \cdot 10^3 \text{ (с}^{-1}\text{)}$ при разной степени разбавления ТБФ (%) | | | |
|-------------|---|-------|-------|-------|---|------|------|------|
| | 0 | 20 | 40 | 60 | 0 | 20 | 40 | 60 |
| Бензол | 85,09 | 72,31 | 59,83 | 44,72 | 8,62 | 0,53 | 0,61 | 3,20 |
| Ксилол | 85,09 | 70,97 | 56,92 | 43,14 | 8,62 | 1,51 | 1,15 | 0,92 |
| Циклогексан | 85,09 | 72,31 | 56,92 | 44,72 | 8,62 | 2,30 | 0,57 | 1,42 |

При сравнении экстракционной способности ТБФ, разбавленного органическими растворителями, была определена следующая зависимость: чем меньше плотность и вязкость органического растворителя, тем выше степень извлечения фосфорной кислоты. Данную зависимость можно объяснить тем, что сами разбавители могут связывать кислоту только по механизму межмолекулярного взаимодействия, тогда как ТБФ взаимодействует по донорно-акцепторному механизму. Это приводит к тому, что на экстрагирующую способность смеси при прочих равных условиях влияет скорость диффузии, которая зависит от плотности и вязкости системы.

Таблица 3

Степень экстракции фосфорной кислоты с использованием различных разбавителей при разной температуре системы после экстракции в течение 1 сек

| Разбавитель | Степень экстракции при $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ и разной степени разбавления ТБФ (%) | | | | Степень экстракции при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и разной степени разбавления ТБФ (%) | | | |
|-------------|--|-------|-------|-------|--|-------|-------|-------|
| | 0 | 20 | 40 | 60 | 0 | 20 | 40 | 60 |
| Бензол | 74,95 | 70,97 | 58,38 | 43,14 | 69,62 | 66,88 | 55,44 | 36,64 |
| Ксилол | 74,95 | 68,26 | 55,44 | 41,54 | 69,62 | 49,40 | 43,14 | 33,29 |
| Циклогексан | 74,95 | 68,26 | 55,44 | 39,92 | 69,62 | 65,50 | 49,40 | 34,97 |

После увеличения температуры экстракционной смеси до 40°C степень извлечения фосфорной кислоты уменьшилась для всех экстракционных систем (табл. 3), что, вероятно, связано со снижением энергии взаимодействия между ТБФ и фосфорной кислотой. Поэтому проводить экстракцию исследуемыми смесями следует при комнатной температуре.

После экстракции фосфорную кислоту извлекали из ранее полученных экстрактов путем реэкстракции водой при соотношении водной и органической фаз 1:1 и температуре 22°C. Продолжительность процесса изменялась от 1 секунды до 5 минут. Результаты реэкстракции из экстракта, содержащего бензол, приведены на рис. 2.

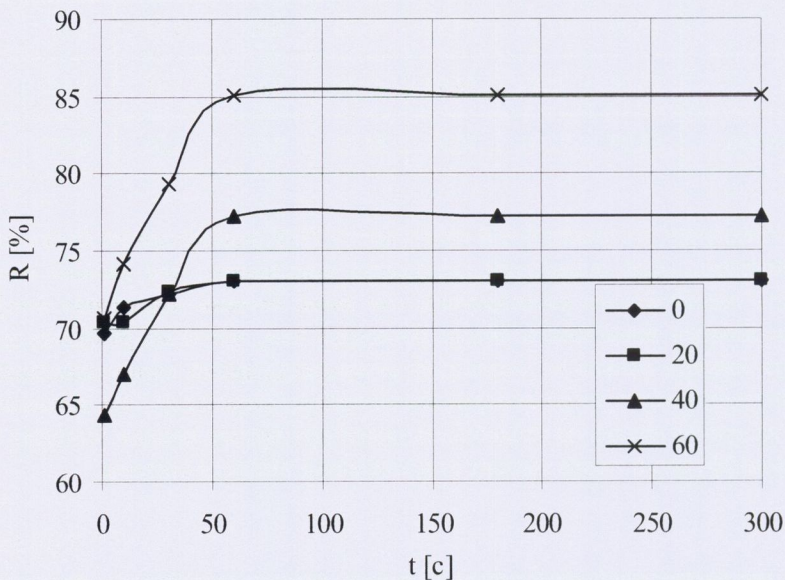


Рис. 2. Зависимость степени извлечения фосфорной кислоты из экстракта после экстракции трибутилфосфатом, разбавленным бензолом, от продолжительности реэкстракции

Fig. 2. Dependence of the degree of extraction of phosphoric acid from the extract after extraction with tributyl phosphate and benzene from the duration of the reextraction

Показано, что с увеличением времени реэкстракции степень извлечения фосфорной кислоты возрастает и достигает максимального значения за 1 минуту. При сравнении характеристик реэкстракции от степени разбавления экстрагента было установлено, что с увеличением содержания разбавителя в экстрагенте степень извлечения кислоты из экстракта при последующей реэкстракции увеличивается.

Сравнительные характеристики процесса реэкстракции с использованием различных разбавителей при $T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t = 1$ минута

| Разбавитель | Степень реэкстракции при разной степени разбавления ТБФ (%) | | | | $k \cdot 10^3$ (с^{-1}) при разной степени разбавления ТБФ (%) | | | |
|-------------|---|-------|-------|-------|---|-------|------|------|
| | 0 | 20 | 40 | 60 | 0 | 20 | 40 | 60 |
| Бензол | 73,02 | 73,02 | 77,18 | 85,04 | 1,99 | 1,61 | 3,45 | 2,53 |
| Ксилол | 73,02 | 75,74 | 78,30 | 87,12 | 1,99 | 7,66 | 4,22 | 3,68 |
| Циклогексан | 73,02 | 74,35 | 75,68 | 84,40 | 1,99 | 11,50 | 8,05 | 8,82 |

Аналогичные зависимости характерны для всех разбавителей (табл. 4). Также было замечено, что если экстракционная способность смеси высокая, то реэкстракция протекает хуже, и наоборот. Эта закономерность справедлива и для скорости реэкстракции: после экстракции экстрагентом с разбавителем значение константы скорости выше, чем после экстракции чистым ТБФ.

Таким образом, с увеличением разбавления ТБФ органическими растворителями степень реэкстракции фосфорной кислоты увеличивается и компенсирует снижение степени экстракции. Поэтому использование исследуемых разбавителей не значительно снижает долю выхода чистого продукта при экстракции и последующей реэкстракции при значительном снижении затрат на стоимость экстрагента (стоимость бензола, ксилола и циклогексана в $4 \div 5$ раз ниже стоимости ТБФ).

4. Заключение

1. Установлено высокое содержание свободной фосфорной кислоты в АКВ (33,57%), что позволяет использовать ее для получения фосфорной кислоты методом жидкостной экстракции.
2. Определены характеристики процесса экстракции фосфорной кислоты из АКВ с помощью трибутилфосфата, разбавленного бензолом, ксилолом и циклогексаном. Установлено оптимальное время экстракции данными смесями – 1 минута, при котором экстрагент достигает значения экстракционной емкости. Рекомендована температура для проведения экстракции: $20 \div 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Показано снижение степени экстракции фосфорной кислоты из АКВ при увеличении разбавления трибутилфосфата исследуемыми разбавителями. Установлено, что на экстракционную способность фосфорной кислоты влияет плотность и вязкость экстрагента: чем ниже значения данных свойств, тем выше степень извлечения.
4. Определены характеристики процесса реэкстракции фосфорной кислоты из экстракта после экстракции трибутилфосфатом, разбавленным бензолом, ксилолом и циклогексаном. Установлено оптимальное время реэкстракции данными смесями – 1 минута.

Литература

- [1] Linguist B. A., Singleton P. W., Cassman K. G.: Soil. Sci., 162, 4, (1997), 254-264.
- [2] Roberts M. C.: Mining Eng. USA, 51, 8, (1999), 59-64.
- [3] Кусманов С. А., et al.: Вестник Костромского государственного университета им. Н. А. Некрасова, 17, 2, (2011), 5-9.