

Ш.У. МЫРЗАБЕКОВА, Б.К. МУСТАХИМОВ, Ш.Н. КУБЕКОВА, Ж.А. АЛЫБАЕВ

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследован процесс очистки экстракционной фосфорной кислоты методом жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов смесей трибутилфосфата, керосина и изоамилового спирта. С использованием метода симплекс-решетчатого планирования эксперимента выбрана область оптимальных составов экстрагентов, обеспечивающая высокую степень очистки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при однократном контакте фаз.

Ортофосфорная кислота является основой производства не только фосфорных удобрений, в том числе и комплексных, но и целого ряда продуктов и фосфатных материалов различного назначения. При этом особую актуальность приобретает как себестоимость, так и качество фосфорной кислоты. Самым дешевым способом производства ортофосфорной кислоты на сегодняшний день является сернокислотный метод разложения фосфатного сырья, в результате которого получают так называемую экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК). Однако в процессе кислотного разложения в ЭФК переходят такие примеси, как соединения фтора, кальция, магния, алюминия, железа. Себестоимость ЭФК в 5-6 раз ниже себестоимости термической фосфорной кислоты, получаемой абсорбцией  $\text{P}_2\text{O}_5$ , образующегося при сжигании элементного фосфора и содержащей существенно меньшее коли-

чество примесей по сравнению с ЭФК. Поэтому представляется перспективным и экономически эффективным разработка технологически и экономически обоснованных технологий очистки ЭФК от примесей и получение на основе очищенной кислоты фосфатных продуктов полифункционального действия.

Одним из возможных методов очистки ЭФК от примесей является ее извлечение из раствора с помощью органических растворителей [1-3]. При этом в органическую фазу переходит в основном фосфорная кислота, тогда как примеси остаются в водной фазе. Из органического растворителя фосфорная кислота далее вымывается водой по принципу противотока [4]. Наибольшее практическое применение в качестве экстрагентов получил три-*n*-бутилфосфат. Однако, очищенная по такому способу ЭФК все же содержит некоторое количество катионов железа и

алюминия и применяется в основном в производстве моющих средств или идет на дальнейшую очистку для получения кормовых фосфатов и технических солей.

Учеными ЮКГУ им. М. Ауэзова разработаны физико-химические и технологические основы глубокой очистки ЭФК от примесей с использованием в качестве экстрагента ди-2-этилгексилдитиофосфорной кислоты с добавками 2-этилгексилового спирта и трибутилового эфира фосфористой кислоты [5 - 6]. Однако использование значительного количества дорогостоящих органических реагентов и снижение степени извлечения примесей с ростом концентрации ЭФК, ограничивает промышленное использование разработанной технологии.

Нами ранее в работах [7 – 8] проведены исследования процесса очистки ЭФК методом жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов три-*n*-бутилфосфата (разбавитель – керосин) и органических спиртов и выбраны оптимальные условия ведения процесса экстракции.

В данной работе представлены результаты исследований по оптимизации составов органических экстрагентов для процесса очистки ЭФК от примесей катионов кальция, алюминия и железа.

Для оптимизации составов органических реагентов для жидкостной экстракции ортофосфорной кислоты и сокращения числа экспериментов при одновременном обеспечении достоверности получаемых результатов использовали методы математического планирования эксперимента, а именно, симплекс-решетчатые планы Шеффе [9 - 10], согласно которым зависимость степени извлечения ортофосфорной кислоты от состава органического реагента можно описать приведенным полиномом общего вида:

$$\begin{aligned} y = & \sum_{1 \leq i \leq q} b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} b_{ij} x_i x_j + \\ & + \sum_{1 \leq i < j < q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < q} \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j)^2 + \\ & + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijk} x_i^2 x_j x_k + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijjk} x_i x_j^2 x_k + \\ & + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} b_{ijkk} x_i x_j x_k^2 + \sum_{1 \leq i < j < k < l \leq q} b_{ijkl} x_i x_j x_k x_l \end{aligned}$$

Поскольку в работе предполагается исследовать влияние добавок три-*n*-бутилфосфата в растворе керосина и изоамилового спирта на степень извлечения ЭФК в органическую фазу, то в качестве уравнения регрессии в данном случае был выбран приведенный полином четвертого порядка, для построения которого использовали матрицу планирования с числом опытов, равным 15:

$$\begin{aligned} y = & b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + \\ & + b_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \\ & + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \\ & + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \\ & + b_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + b_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + b_{1233} x_1 x_2 x_3^2 \end{aligned}$$

Для исследований использовали растворы фосфорной кислоты с концентрацией  $H_3PO_4$  10 и 40 масс. %, содержащие (масс. %): 0,4Ca<sup>2+</sup>; 0,1Fe<sup>2+</sup>; 0,1Al<sup>3+</sup>. В качестве функции отклика была выбрана степень извлечения  $H_3PO_4$  в органическую фазу (Y, %). Независимыми факторами в данном случае являлись содержания три-*n*-бутилфосфата, керосина и изоамилового спирта. Время экстракции – 10 минут, соотношение объемов фаз  $V_{\text{опр}}:V_{\text{вод}}$  = 1:2. Матрица планирования эксперимента и полученные результаты приведены в таблице.

По полученным результатам были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии:

- для концентрации  $H_3PO_4$  10 масс. %:  
 $b_1 = 4,8$        $b_2 = 2,9$        $b_3 = 7,8$   
 $b_{12} = 75,6$        $b_{23} = 27,1$        $b_{13} = 45,8$   
 $g_{12} = 112$        $g_{23} = -8,2$        $g_{13} = 24,1$   
 $d_{12} = 101,3$        $d_{23} = -29,3$        $d_{13} = 390,7$   
 $b_{1123} = 242,3$        $b_{1223} = 760$        $b_{1233} = 645,3$

- для концентрации  $H_3PO_4$  40 масс. %:  
 $b_1 = 53,5$        $b_2 = 14,1$        $b_3 = 33,7$   
 $b_{12} = 159$        $b_{23} = 71$        $b_{13} = 81$   
 $g_{12} = 93,3$        $g_{23} = 61,3$        $g_{13} = -26,6$   
 $d_{12} = 87,5$        $d_{23} = -215,7$        $d_{13} = 586,6$   
 $b_{1123} = 120$        $b_{1223} = 405,3$        $b_{1233} = 837,8$

Было установлено, что для всех контрольных точек значения t-отношения не превышает табличного критерия Стьюдента, следовательно,

Таблица. Матрица планирования эксперимента и степень извлечения ЭФК в органическую фазу в зависимости от ее концентрации и состава экстрагентов

Номер опыта	Факторы в безразмерной системе координат				Степень извлечения $H_3PO_4$ в органическую фазу (%)
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_{10}$	$Y_{40}$
1	1	1	0	0	18,6
2	0	0	1	0	10,7
3	0	0	0	1	8,3
4	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	23,0
5	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{4}$	17,5
6	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	10,6
7	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	20,2
8	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	19,6
9	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{4}$	27,7
10	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{4}$	22,5
11	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	13,1
12	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	11,7
13	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	31,6
14	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	30,8
15	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	27,7

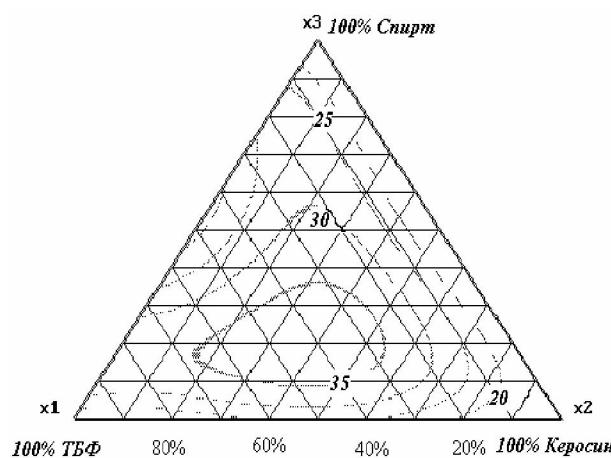


Рис. 1. Изолинии степени извлечения фосфорной кислоты из ее 10 %-ного раствора в органическую фазу в процессе жидкостной экстракции. Цифры у кривых отвечают значениям степени извлечения, %

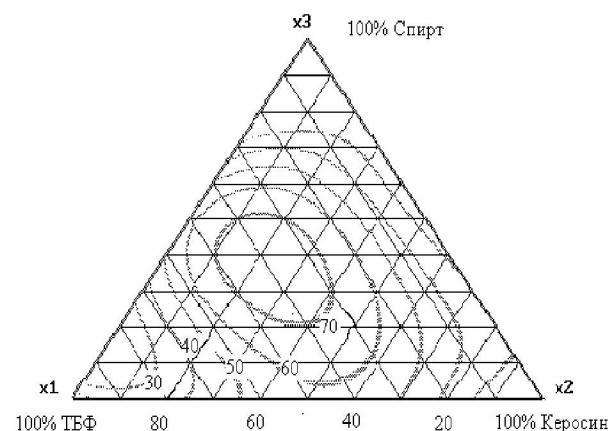


Рис. 2. Изолинии степени извлечения фосфорной кислоты из ее 40 %-ного раствора в органическую фазу в процессе жидкостной экстракции. Цифры у кривых отвечают значениям степени извлечения, %

уравнение регрессии адекватно описывает проведенный эксперимент, и зависимости степени извлечения фосфорной кислоты в органическую фазу от ее состава может быть представлена в виде:

- для концентрации  $H_3PO_4$  10 масс. %:

$$Y = 4,8x_1 + 2,9x_2 + 7,8x_3 + 75,6x_1x_2 + 27,1x_2x_3 + 45,8x_1x_3 + 112x_1x_2(x_1 - x_2) - 8,2x_2x_3(x_2 - x_3) + 24,1x_1x_3(x_1 - x_3) + 101,3x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 29,3x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 390,7x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 242,6x_1^2x_2x_3 + 760x_1x_2^2x_3 + 645,3x_1x_2x_3^2$$

- для концентрации  $H_3PO_4$  40 масс. %:

$$Y = 53,5x_1 + 14,1x_2 + 33,7x_3 + 159x_1x_2 + 71x_2x_3 + 81x_1x_3 + 93,3x_1x_2(x_1 - x_2) + 61,3x_2x_3(x_2 - x_3) - 26,6x_1x_3(x_1 - x_3) + 87,5x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 215,7x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 586,6x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 120x_1^2x_2x_3 + 405,3x_1x_2^2x_3 + 837,8x_1x_2x_3^2$$

По данным уравнениям регрессии были рассчитаны изолинии степени извлечения  $H_3PO_4$  в органическую фазу и нанесены на соответствующие диаграммы состав – свойство (рис. 1-2).

Анализ диаграмм «состав – свойство» (рисунки 1-2) свидетельствует, что зависимость степени извлечения фосфорной кислоты в органическую fazу от состава экстрагента имеет сложный экстремальный характер и увеличивается с ростом концентрации кислоты от 10 до 40 масс. % от 35 до 70 % соответственно.

Областью оптимальных составов, обеспечивающих максимальное извлечение фосфорной кислоты в органическую fazу, для 40 %-ной  $H_3PO_4$  является смесь реагентов, содержащая (масс. %): три-*n*-бутилфосфат – 30÷50; керосин – 10÷40; изоамиловый спирт – 20÷50. Эффекта синергизма при использовании данной смеси экстрагентов отмечено не было, хотя в целом степень извлечения  $H_3PO_4$  в органическую fazу выше, чем в случае использования каждого из экстрагентов в отдельности.

Аналитическое определение примесей в фосфорной кислоте, реэкстрагированной водой из органической fazы, показало существенное снижение их содержания, которое для катионов кальция, алюминия и железа составило соответственно (масс. %): 0,05; 0,02 и 0,01.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность качественной очистки ЭФК от катионов металлов смесью три-*n*-бутилфосфата (разбавитель керосин) и изоамилового спирта, при этом число ступеней экстракции может быть сокращено вдвое по сравнению с очисткой индивидуальными экстрагентами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сабаев И.Я., Шокин И.Н., Крашенинников С.А. Экстракция фосфорной кислоты *n*-бутиловым и изоамиловым спиртами// ЖГХ. – 1964. – Т. 37. – С. 874-880.
2. Бектуров А.Б., Литвиненко В.И., Исабекова К.У. Концентрирование фосфорной кислоты методом экстракции органическими растворителями// Изв.АН КазССР. Сер. хим. – 1969. - №1. – С. 1-8.
3. Жекеев М.К., Оспанова Р.Д. Современное состояние вопроса производства, очистки и потребления экстракционной фосфорной кислоты // Сб. трудов междунар. научно-практич. конференции «Ауэзовские чтения – 3». – Шымкент, 2002. – т. 9. – С. 10-14.
4. Гриневич А.В., Кармышов В.Ф., Ласкорин Б.Н. и др. Очистка ЭФК из апатитового концентрата экстракцией три-

*n*-бутилфосфатом/Хим. промышленность. – 1986. - № 7. – С. 405-407.

5. Жекеев М.К.. Молдабеков Ш.М., Жекеева Н.Б. Физико-химические основы и технология получения чистых и особо чистых фосфорсодержащих веществ. – Алматы: Фылым, 2000. – 184 с.

6. Жекеев М.К.. Молдабеков Ш.М., Оспанова Р.Д. Разработка и оптимизация процесса глубокой очистки фосфорной кислоты методом экстракции. Сообщение 1./Сб. трудов междунар. научно-практич. конференции «Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров». – Шымкент, 2002. – С. 129-138.

7. Мырзабекова Ш.У., Мазалов И.Ф., Утемуратова Г. Оптимизация условий процесса очистки экстракционной фосфорной кислоты органическими растворителями / Сб. трудов IV междунар. научно-практич. конференции «Естественно-гуманитарные науки и их роль в реализации программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан». – Алматы, 2009. – Ч.1. – С. 347-349.

8. Мырзабекова Ш.У., Бондаренко И.В. Очистка экстракционной фосфорной кислоты / Сб. материалов IV междунар. научно-техн. конференц. «Новое в охране труда и окружающей среды». – Алматы, 2000. – С. 222 – 225.

9. Новиков Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С. Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав – свойство // Заводская лаборатория. – 1967. – XXXIII, 7. – С. 840-847.

10. Налимов В.В., Чернов Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М., 1965. – 340 с.

#### Резюме

Экстракциялық фосфор қышқылын сүйкіткіш экстракция тәсілімен экстрагенттер ретінде үшбутилфосфат, керосин және изоамил спирті қоспаларын қолдана отырып тазалау үрдісі зерттелді. Экспериментті симплексторлы жоспарлау тәсілімен  $H_3PO_4$ -ын бір реттік fazалар жанасуында жоғары дәрежелі тазалауды қамтамасыз ететін экстрагенттердің онтайлы құрамдар саласы таңдалап алынды.

#### Summary

The process of the cleaning of the extractive phosphorus acid by the method of the liquid extraction with mixtures of the threebutylphosphate, petroleum and isoamyl alcohol was investigated. The area of the optimal compositions was selected by using of the method of the simplex-grating plan of the experiment. These compositions provide with the high degree of the cleaning for the one contact of the phase.

КазНТУ им. К.И. Саппаева,  
г. Алматы

Поступила 29.01.2010 г.