

## УСТАНОВЛЕНИЕ ТИПА СОЛЬВАТА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЕЁ ЭКСТРАКЦИИ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ

Н.Ф. Кизим, А.Э. Тарасенкова

Николай Федорович Кизим\*

Кафедра «Фундаментальная химия», Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, ул. Дружбы, 8, Новомосковск, Тульская обл., Российская Федерация, 301664

E-mail: nphk@mail.ru \*

Анастасия Эдуардовна Тарасенкова

Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ул. Героев Панфиловцев, 20, Москва, Российская Федерация; 125480

E-mail: sonne1993@mail.ru

*Исследована экстракция фосфорной кислоты раствором три-н-бутилфосфата (ТБФ) в толуоле из ее индивидуальных водных растворов в диапазоне концентраций 0 – 11 М. Эксперименты выполнены при комнатной температуре ( $20 \pm 1$  °С). Построена изотерма экстракции фосфорной кислоты в условиях равенства объемов насыщающей водной фазы и принимающей органической фазы. Изотерма экстракции нелинейная, но до концентрации кислоты в водной фазе ~8 М она близка к линейной, а при более высоких концентрациях количество извлеченной кислоты резко возрастает. Для установления механизма извлечения кислоты в системе фосфорная кислота – 0,1 М раствор ТБФ в толуоле предлагается метод сочетания лабораторного и вычислительного эксперимента. Определены оптимальные параметры, описывающие экстракцию фосфорной кислоты из индивидуальных водных растворов. Расчеты выполнены в двух приближениях. В первом приближении принимается условие идеальности систем. Во втором приближении учитывается отклонение свойств растворов от идеальных и вводятся коэффициенты активности фосфорной кислоты в водном растворе. Для двух приближений показано преимущественное извлечение молекул фосфорной кислоты в виде сольватов типа  $H_3PO_4 \cdot nTB\Phi$  (где  $n = 1, 3$ ). В диапазоне концентраций фосфорной кислоты в водной фазе от 6 до 11 М оценены значения констант равновесия, которые описывают процессы и реакции, протекающие в системе: ступенчатую диссоциацию кислоты, распределение ТБФ, образование сольватов фосфорной кислоты, распределение образовавшихся сольватов кислоты, смещение ионных равновесий в водной фазе. Математически указанные процессы учитываются с использованием закона действующих масс и уравнений материального баланса. Считается, что в системе установилось равновесие, отвечающее данной температуре и давлению. Рассчитанные значения концентраций сольватов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** изотерма, кислота фосфорная, сольват, трибутилфосфат, экстракция

## DETERMINATION OF TYPE OF SOLVATE OF PHOSPHORIC ACID DURING ITS EXTRACTION BY TRIBUTYL PHOSPHATE

N.F. Kizim, A.E. Tarasenkova

Nikolai F. Kizim\*

Department of Fundamental Chemistry, Novomoskovsk Institute of Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Druzhba st., 8, Novomoskovsk, 301655, Russia

E-mail: nphk@mail.ru\*

Anastasiya E. Tarasenkova

Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Heroes Panfilovtsev st., 20, Moscow, 125480, Russia

E-mail: sonne1993@mail.ru

*The extraction of phosphoric acid with a solution of tri-n-butyl phosphate (TBP) in toluene from its individual aqueous solutions in a concentration range of 0-11 M is investigated. The experiments are performed at room temperature ( $20 \pm 1$  °C). The isotherms of extraction of phosphoric acid under conditions of equality of the volumes of the saturating aqueous phase and the receiving organic phase are constructed. The extraction isotherm is nonlinear, but to an acid concentration in the aqueous phase of  $\sim 8$  M, it is close to linear, and at higher concentrations, the amount of extracted acid increases harshly. To establish the mechanism of acid extraction in the system phosphoric acid – 0.1 M solution of TBP in toluene the method of combining a laboratory and computational experiment is proposed. The optimal parameters describing the extraction of phosphoric acid from natural aqueous solutions are determined. Calculations performed in two approximations were made. In the first approximation the condition of ideality of systems is accepted. In the second approximation the deviations of the properties of phosphoric acid solutions in aqueous solution are taken into account. For the two approximations the preferential extraction of phosphoric acid molecules in the form of  $H_3PO_4 \cdot nTBP$  type solvates (where  $n = 1, 3$ ) is shown. In the range of concentrations of phosphoric acid in the aqueous phase from 6 to 11 M, the values of equilibrium constants are estimated, which describe the processes and reactions occurring in the system: stepwise dissociation of acid, distribution of TBP, formation of solvates of phosphoric acid, distribution of the resulting solvates of acid, displacement of ionic equilibria in aqueous phase. Mathematically these processes are taken into account using the law of mass action and the equations of material balance. It is believed that the system has established an equilibrium corresponding to a given temperature and pressure. The calculated values of solvate concentrations are in satisfactory agreement with experimental data.*

**Key words:** isotherm, phosphoric acid, solvate, tributylphosphate, extraction

**Для цитирования:**

Кизим Н.Ф., Тарасенкова А.Э. Установление типа сольвата фосфорной кислоты при её экстракции трибутилфосфатом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 104–109

**For citation:**

Kizim N.F., Tarasenkova A.E. Determination of type of solvate of phosphoric acid during its extraction by tributyl phosphate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 5. P. 104–109

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ортофосфорная кислота производится двумя способами: экстракционным и термическим. Несмотря на то, что качество экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) уступает качеству термической фосфорной кислоты (ТФК), ЭФК более распространена на рынке вследствие низкой себестоимости по сравнению с ТФК [1].

Преимущественной сферой применения ЭФК является производство минеральных удобрений, основными из которых являются моноаммонийфосфат (МАФ), диаммонийфосфат (ДАФ) и тройной суперфосфат (ТСФ). На данные цели расходуется более 70% добываемой фосфорсодержащей руды [1-4]. Также ЭФК используется в пищевой, деревообрабатывающей, фармацевтической промышленности, производстве стройматериалов, бытовой химии и др. [1-6].

Ежегодно в мире увеличиваются объемы производства фосфорной кислоты. Так, в 2010 г. мировой объем производства увеличился на 5,2 млн. тонн

в пересчете на  $P_2O_5$  по сравнению с 2009 г. и составил 38,9 млн. тонн. Рост производства фосфорной кислоты наблюдается в Китае, США, Марокко и России. В 2016 году в России объем произведенной ЭФК составил 4 225,2 тыс. тонн, что выше на 8,8% показателя предыдущего года [5, 7].

Более высокую селективность по отношению к фосфорной кислоте имеет трибутилфосфат (ТБФ), который используется в чистом виде и в виде его растворов в разных органических растворителях [1, 8, 9]. ТБФ имеет ряд недостатков, из которых можно выделить: высокую стоимость; плотность, близкую к плотности воды; как следствие, образование эмульсий и увеличение времени расслаивания фаз; невысокую химическую устойчивость, склонность к гидролизу и разложению в кислых средах [10, 11]. Также ТБФ в процессе использования загрязняется органическими примесями, в частности, гуминовыми кислотами [12-14]. В ряде работ предлагается заменить ТБФ одноатомными алифатическими спиртами, ароматическими соединениями (бензол, о-ксилол), а также сложными

эфирами (этилацетат и бутилацетат) [10, 11], триалкиламинами [15], использовать смеси экстрагентов. В частности, показана [8, 9] высокая степень извлечения при использовании смеси ТБФ и метилизобутилкетона. Несмотря на вышеперечисленные недостатки, ТБФ является наиболее широко используемым экстрагентом для экстракции фосфорной кислоты [16, 17].

Основными источниками примесей в ЭФК являются минеральные кислоты (серная, азотная, плавиковая, соляная), а также органические коллоидно-рассеянные вещества и растворенные ионные примеси (сульфаты, фториды,  $\text{SiF}_6^{2-}$ , соединения железа, алюминия, кальция, магния, натрия, калия и др.) [1, 18]. Суммарное количество примесей в ЭФК может достигать 7-10% [1, 4, 17], в том числе примеси органических веществ до 0,05% [19]. При переработке ЭФК на стадии ее экстракции наблюдается совместный перенос нескольких веществ, который может оказывать как отрицательное, так и положительное влияние на извлечение целевого компонента.

Существует несколько методов установления механизма экстракции [20]. Нами предлагается сочетание лабораторного и вычислительного эксперимента.

Цель данной работы – выяснение наиболее вероятной формы сольвата кислоты в экстракте при извлечении ее из водных растворов раствором три-н-бутилфосфата в толуоле.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения процесса экстракции готовили модельные растворы с концентрацией фосфорной кислоты в диапазоне 0-11 М. В качестве экстракционного реагента применяли три-н-бутилфосфат (ТБФ). Использовали 0,1 М раствор в толуоле. При исследованиях использовали фосфорную кислоту (ГОСТ 6552-80, квалификация «ч.д.а.»), ТБФ (Германия, CAS № 126-73-8, массовая доля ТБФ 99,7%), толуол (ГОСТ 5789-78, квалификация «ч.д.а.»). Эксперименты выполнены при комнатной температуре ( $20 \pm 1$  °С).

Методика приготовления экстрактов и определения содержания в них кислот подробно представлена в работе [21]. Достоверность экспериментальных данных оценивали статистически. Среднее отклонение в значениях концентраций кислот не превышало экспериментальной ошибки 10%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма экстракции фосфорной кислоты представлена на рис. 1.

Анализ представленной зависимости показывает рост концентрации кислоты в экстракте при её индивидуальной экстракции с повышением ее концентрации в насыщающей водной фазе даже при достаточно низком содержании экстракционного реагента, причем наибольший рост наблюдается при ее концентрации в водной фазе более 8 М (рис. 1).

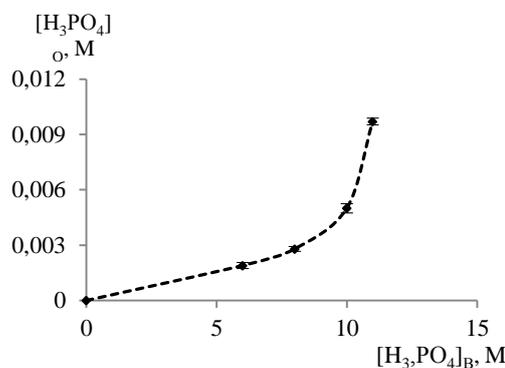


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации фосфорной кислоты в органической фазе  $[\text{H}_3\text{PO}_4]_o$  от ее равновесной концентрации в насыщающей водной фазе  $[\text{H}_3\text{PO}_4]_в$   
Fig. 1. The dependence of the equilibrium concentration of phosphoric acid in the organic phase  $[\text{H}_3\text{PO}_4]_o$  on its equilibrium concentration in the saturating aqueous phase  $[\text{H}_3\text{PO}_4]_в$

При интерпретации результатов необходимо рассматривать состояние веществ в каждой фазе. Концентрация кислоты в органической фазе невелика (порядка  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  М), поэтому в первом приближении можно ограничиться рассмотрением процессов, протекающих в водной фазе.

Фосфорная кислота является слабым электролитом, образующим при диссоциации ряд видов ионов. Экстрагируемой формой является молекулярная. При низких концентрациях фосфорной кислоты ее извлечение сдерживается диссоциацией, которая подавляется с увеличением ее концентрации в водной фазе. Имеет место ее самоассоциация с образованием димера  $(\text{H}_3\text{PO}_4)_2$  [22].

Таким образом, в системе имеются недиссоциированные молекулы, ионы, образующиеся при диссоциации кислоты, в той или иной степени гидратированные, также возможно образование ионных ассоциатов.

При описании равновесий в системе  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}/(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  будем учитывать следующие реакции

- $\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ,
- $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ ,  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ,
- $\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ ,  $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ ,
- $\text{ТБФ}_o \leftrightarrow \text{ТБФ}_w$ ,  $K_4$ ,
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + n\text{ТБФ}_w \leftrightarrow (\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ})_w$ ,  $K_5$ ,
- $(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ})_w \leftrightarrow (\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ})_o$ ,  $K_6$ .

Считаем, что объемы фаз одинаковы, температура и давление постоянны. Составим уравнение материального баланса:

$$C_0 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_w + [\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_o \quad (1)$$

$$C_1 = [\text{ТБФ}]_w + [\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_w + [\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_o, \quad (2)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация фосфорной кислоты в насыщающей водной фазе;  $C_1$  – исходная концентрация экстрагента;  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ ,  $[\text{HPO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$ ,  $[\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_w$ ,  $[\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_o$  – равновесные концентрации ионов и образующихся сольватов.

Согласно литературным данным экстракция фосфорной кислоты ТБФ может сопровождаться образованием сольватов различного состава:  $(\text{H}_3\text{PO}_4)_m(\text{ТБФ})_n$  ( $m = 1-2$ ,  $n = 1-3$  [18];  $m = 1$ ,  $n = 1-3$  [23]). Ввиду более низкой концентрации ТБФ (0,1 М), по сравнению с работами [22, 23], предполагаем образование сольватов вида  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}$  ( $n = 1-3$ ).

Равновесные концентрации частиц находим из уравнений, отражающих смещение ионных равновесий в водной фазе и извлечение фосфорной кислоты в органическую фазу:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}, \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}, \quad (4)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}, \quad (5)$$

$$K_4 = \frac{[\text{ТБФ}]_o}{[\text{ТБФ}]_w}, \quad (6)$$

$$K_5 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_w}{[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot [\text{ТБФ}]_w^n}, \quad (7)$$

$$K_6 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_o}{[\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_w}. \quad (8)$$

Введем соответствующие обозначения:  $[\text{H}^+] = x$ ;  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = y$ ;  $[\text{HPO}_4^{2-}] = z$ ;  $[\text{PO}_4^{3-}] = p$ ;  $[\text{ТБФ}]_w = t$ ;  $[\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_w = q$ ;  $[\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot n\text{ТБФ}]_o = s$ .

Таким образом, получаем следующую систему уравнений:

$$x \cdot y = K_1 \cdot (C_0 - y), \quad (9)$$

$$x \cdot z = K_2 \cdot (y - z), \quad (10)$$

$$x \cdot p = K_3 \cdot (z - p), \quad (11)$$

$$K_4 \cdot t = C_1 - t - q - s, \quad (12)$$

$$q = K_5 \cdot (C_0 - y) \cdot t^n, \quad (13)$$

$$s = K_6 \cdot q, \quad (14)$$

$$C_0 = y + z + p + q + s, \quad (15)$$

$$C_1 = t + q + s. \quad (16)$$

В уравнения (9-16) вводим следующие постоянные параметры:  $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$ ; начальные условия:  $x = 0,9$ ;  $y = 9 \cdot 10^{-3}$ ;  $z = 5,5 \cdot 10^{-8}$ ;  $p = 3,0 \cdot 10^{-22}$ ;  $t = 1 \cdot 10^{-4}$ ;  $q = 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $s = 1 \cdot 10^{-3}$  и проводим расчет.

Варьируя значения констант равновесия  $K_4$ ,  $K_5$ ,  $K_6$  в пределах от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^3$ , решая систему уравнений (9-16), рассчитываем концентрацию сольватов в органической фазе при разных значениях кислотности водной фазы. Лучшие результаты ( $S_{\text{расч}}$ ), т.е. максимальное приближение к данным эксперимента ( $C_{\text{эксп}}$ ), не превышающее 10% ( $\varepsilon$ ), достигается при  $K_4 = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_5 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ , но несколько изменяющемся значении  $K_6$  (табл. 1).

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения концентраций сольватов фосфорной кислоты  
Table 1. Experimental and calculated values of the concentrations of solvates of phosphoric acid

$C_0$ , М	$K_6 \cdot 10^{-2}$	$S_{\text{расч}} \cdot 10^3$ М	$C_{\text{эксп}} \cdot 10^3$ М	$\varepsilon$ , %
n = 1				
6	2,0	1,97	1,9	3,6
8	2,2	2,74	2,8	2,1
10	3,1	4,87	5,0	2,6
11	5,5	10,0	9,7	3,1
n = 2				
6	0,14	0,0088	1,9	99,5
8	0,19	0,017	2,8	99,4
10	0,21	0,022	5,0	99,6
11	0,15	0,017	9,7	99,8
n = 3				
6	20	1,89	1,9	0,5
8	23	2,77	2,8	1,1
10	31	4,87	5,0	2,6
11	46	9,92	9,7	2,3

По полученным данным видно, что наиболее вероятно образование моносолявата  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{ТБФ}$  и триосолявата  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{ТБФ}$ .

Значения концентраций получены в предположении об идеальности системы  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , что не соответствует действительности. Для приближения данных результатов к реальным системам необходимо ввести в уравнение значение коэффициентов активностей кислоты в каждой фазе. Поскольку концентрация кислоты в органической фазе невелика (порядка  $10^{-3} - 10^{-2}$  М), принимаем значения коэффициентов активности сольватов равными единице.

Значения среднего ионного моляльного коэффициента активности ( $\gamma_{\text{ам}}$ ) фосфорной кислоты в водной фазе при заданных концентрациях взяты из работы [24] и приведены к среднему ионному молярному значению ( $\gamma_a$ ) (табл. 2).

Таблица 2

Коэффициенты активности фосфорной кислоты в водной фазе

Table 2. Phosphoric acid activity coefficients in the aqueous phase

$C_0, M$	$\gamma_{am}$	$\gamma_a$
6	1,679	0,891
8	3,507	1,612
10	7,702	3,123
11	11,27	4,32

Принимая во внимание, что преимущественно фосфорная кислота диссоциирует по первой ступени, в системе уравнений (9-16) уравнение (9) приобретает вид:

$$x \cdot y \cdot \gamma_a^2 = K_1 \cdot (C_0 - y). \quad (19)$$

Решая систему уравнений (19, 10-16) аналогично алгоритму, описанному выше, для моносольвата  $H_3PO_4 \cdot TB\Phi$  и трисольвата  $H_3PO_4 \cdot 3TB\Phi$  получены максимально приближенные к данным эксперимента концентрации при  $K_4 = 1 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_5 = 3,5 \cdot 10^{-3}$  (табл. 3).

Сравнение данных табл. 1 и 3 указывает на то, что учет неидеальности водной фазы приводит к значительному изменению константы равновесия  $K_6$ , отражающей распределение моносольвата  $H_3PO_4 \cdot TB\Phi$ . При этом в случае образования трисольвата  $H_3PO_4 \cdot 3TB\Phi$  значение  $K_6$  изменяется существенно меньше, чем в случае моносольвата.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрация и очистка фосфорной кислоты. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2007. 304 с.
2. Беглов Б.М., Жекеев М.К. Перспективы производства фосфора, удобрений и солей различного назначения на основе экстракционной фосфорной кислоты. *Хим. пром-ть*. 2002. № 6. С. 21-23.
3. Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. II. Л.: «Химия». 1974. 768 с.
4. Кочетков С.П., Брыль С.В., Рухлин Г.В. Современные экологические тенденции в технологии переработки природных фосфатов. *Систем. технол.* 2016. № 19. С. 115-121.
5. Ким С. Мировой рынок фосфорной кислоты. Потребление удобрений в мире неуклонно растет. *Chem. J.* 2011. № 12. С. 20-24.
6. Олифсон А.Л., Махов С.В. Исследования в области комплексной переработки фосфатного сырья. Сравнительный анализ работ исследователей за 1970-2012. Москва. 2015. 426 с.
7. Рынок фосфорной кислоты. Текущая ситуация и прогноз 2018-2022 гг. [Электронный ресурс]. Маркетинговые исследования рынков [сайт]: <http://alto-group.ru/otchet/marketing/406-rynok-fosfomoy-kisloty-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2014-2018-gg.html> (дата обращения 15.12.2018 г.).
8. Hannachi A., Habaili D., Chtara C., Ratel A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные значения концентраций сольватов фосфорной кислоты с учетом коэффициентов активности

Table 3. Experimental and calculated values of the concentration of solvates of phosphoric acid, taking into account the coefficients of activity

$C_0, M$	$K_6 \cdot 10^{-2}$	$C_{расч.} \cdot 10^3 M$	$C_{эксп.} \cdot 10^3 M$	$\varepsilon, \%$
n = 1				
6	2,1	1,83	1,9	3,7
8	1,4	2,76	2,8	1,8
10	1,0	4,63	5,0	7,4
11	1,2	9,93	9,7	2,4
n = 3				
6	20	1,88	1,9	1,1
8	23	2,90	2,8	3,6
10	29	4,87	5,0	2,6
11	44	10,0	9,7	3,1

## ВЫВОДЫ

На основании экспериментальных данных по концентрации фосфорной кислоты в экстрактах методом вычислительного эксперимента установлено, что для системы  $H_3PO_4 - H_2O / (C_4H_9O)_3PO - C_6H_5CH_3$  в диапазоне концентраций фосфорной кислоты от 6 до 11 М и концентрации ТБФ 0,1 М наиболее вероятно образование сольвата типа  $H_3PO_4 \cdot 3TB\Phi$ . Рассчитаны значения термодинамических констант равновесия, описывающих смещение ионных равновесий и извлечение фосфорной кислоты в виде трисольвата с ТБФ.

## REFERENCES

1. Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilyin A.P. Concentration and purification of phosphoric acid. Ivanovo: Ivan. Gos. Khim.-Tekhnol. Un-t. 2007. 304 p. (in Russian).
2. Beglov B.M., Zhekeev M.K. The prospects of production of phosphorus, fertilizers and salts of different function on the basis of extraction phosphoric acid. *Khim. Prom.* 2002. N 6. P. 21-23 (in Russian).
3. Pozin M. E. Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids). P. II. L.: Khimiya. 1974. 768 p. (in Russian).
4. Kochetkov S.P., Bryl S.V., Rukhlin G.V. Current ecological trends in technology of processing of natural phosphates. *Sistem. Tekhnol.* 2016. N 19. P. 115-121 (in Russian).
5. Kim S. World market of phosphoric acid. Consumption of fertilizers steadily grows in the world. *Chem. J.* 2011. N 12. P. 20-24.
6. Olifson A.L., Makhov S.V. Research in the field of complex processing of phosphate raw materials. Comparative analysis of the work of researchers for 1970-2012. Moscow. 2015. 426 p. (in Russian).
7. Market of phosphoric acid. Current situation and forecast of 2018-2022 [An electronic resource]. Market researches of the markets [website]: <http://alto-group.ru/otchet/marketing/406-rynok-fosfomoy-kisloty-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2014-2018-gg.html> (date of the address of 15.12.2018).
8. Hannachi A., Habaili D., Chtara C., Ratel A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with

- TBP and MIBK mixtures. *Separat. Purificat. Technol.* 2007. V. 55. P. 212-216. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.12.014.
9. **Hamdi R., Hannachi A.** Comparative Simulation of the Purification of Wet Phosphoric Acid by Tbp, Mibk and a Mixture (MIBK+TBP). *J. Chem. Eng. Proc. Technol.* 2012. V. 3. N 2. DOI: 10.4172/2157-7048.1000134.
  10. **Кадырова Г.И., Копкова Е.К., Щелокова Е.А., Громов П.Б.** Изучение механизма экстракции фосфорной кислоты одноатомными алифатическими спиртами методом ИК-спектроскопии. *Вестн. Кольск. науч. центра РАН.* 2013. № 4. С. 67-73.
  11. **Кусманов С.А., Акаев О.П., Паркаева Ю.В., Гвоздева А.Н.** Экстракция фосфорной кислоты из системы  $\text{CaO-N}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  с помощью ароматических соединений и сложных эфиров. *Вестн. КГУ им. Н.А. Некрасова.* 2012. № 1. С. 11-14.
  12. **Лембриков В.М., Степанов А.А., Коняхина Л.В., Волкова В.В., Ершова С.М., Покидова О.В.** Влияние гуминовых веществ, накапливающихся в экстрагенте, на процесс очистки фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом. *Хим. технол.* 2005. Т. 6. № 7. С. 2-5.
  13. **Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Волкова В.В., Перов А.А., Киселева О.В., Ершова С.М.** Идентификация примесей, накапливающихся в экстрагенте в процессе очистки экстракционной фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом. *ЖПХ.* 2004. № 9. Т. 77. С. 1425-1429.
  14. **Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Волкова В.В.** Влияние органических примесей на экстракцию фосфорной кислоты трибутилфосфатом. *Хим. технол.* 2004. Т. 5. № 9. С. 2-4.
  15. **Зайцев В.А., Копылов В.А., Репенкова Т.Г.** Очистка экстракционной фосфорной кислоты от фтора и сульфат-иона триалкиламино. *Хим. пром-ть.* 1977. Т. 54. № 3. С. 197-199.
  16. **Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Волкова В.В.** Очистка экстракционной фосфорной кислоты с использованием три-н-бутилфосфата на опытно-промышленной установке. *Хим. технол.* 2005. Т. 6. № 6. С. 2-5.
  17. **Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Никитин В.Г., Волкова В.В.** Очистка фосфорной кислоты трибутилфосфатом. *Хим. технол.* 2004. № 8. С. 4-8.
  18. **Кармышов В.Ф.** Химическая переработка фосфоритов. М.: Химия. 1983. 304 с.
  19. **Лембриков, В.М., Коняхина, Л.В., Волкова, В.В.** Контроль чистоты ЭФК методом светопоглощения. *Хим. технол.* 2005. Т. 6. № 3. С. 38-43
  20. **Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В.** Основы жидкостной экстракции. М.: Химия. 1981. 400 с.
  21. **Кизим Н.Ф., Тарасенкова А.Э.** Изотермы экстракции кислот в системе  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}/(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . *Изв. ТулГУ. Естеств. науки.* 2018. Вып. 1. С. 47-56.
  22. **Афонин М.А.** Описание экстракции азотной, плавиковой и фосфорной кислоты три-н-бутилфосфатом. *Изв. Санкт-Петербург. гос. технол. ин-та (техн. ун-та).* 2013. Т. 46. № 20. С. 22-29.
  23. **Zhanga Yu, Valientea M., Muhammeda M.** Extraction of nitric and phosphoric acids with tributylphosphate. *Solv. Extract. Ion Exchange.* 1989. V. 7. N 2. P. 173-200. DOI: 10.1080/07360298908962304.
  24. **Микулин Г.И., Вознесенская И.Е.** Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия. 1968. 418 с.
  9. **Hamdi R., Hannachi A.** Comparative Simulation of the Purification of Wet Phosphoric Acid by Tbp, Mibk and a Mixture (MIBK+TBP). *J. Chem. Eng. Proc. Technol.* 2012. V. 3. N 2. DOI: 10.4172/2157-7048.1000134.
  10. **Kadyrova G.I., Kopkova E.K., Shchelokova E.A., Gromov P.B.** Studying of the mechanism of extraction of phosphoric acid one-atomic aliphatic alcohols by an IR-spectroscopy method. *Vestn. Kolsk. Nauch. Tsentra RAN.* 2013. N 4. P. 67-73 (in Russian).
  11. **Kusmanov S.A., Akayev O.P., Parkayeva Yu.V., Gvozdeva A.N.** Extraction of phosphoric acid from the  $\text{CaO-N}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  system by means of aromatic connections and esters. *Vestn. KGU im. N.A. Nekrasova.* 2012. N 1. P. 11-14 (in Russian).
  12. **Lembrikov V.M., Stepanov A.A., Konyakhina L.V., Volkova V.V., Ershova S.M., Pokidova O.V.** Influence of the humic substances collecting in extractant on process of purification of phosphoric acid with tributylphosphate. *Khim. Tekhnol.* 2005. V. 6. N 7. P. 2-5 (in Russian).
  13. **Lembrikov V.M., Konyakhina L.V., Volkova V.V., Perov A.A., Kiseleva O.V., Ershova S.M.** Identification of the impurity collecting in an extractant in the course of purification of extraction phosphoric acid with tributylphosphate. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2004. V. 77. N 9. P. 1425-1429 (in Russian).
  14. **Lembrikov V.M., Konyakhina L.V., Volkova V.V.** Influence of organic impurity on extraction of phosphoric acid with tributylphosphate. *Khim. Tekhnol.* 2004. V. 5. N 9. P. 2-4 (in Russian).
  15. **Zaytzev V.A., Kopylov V.A., Repenkova T.G.** Purification of extraction phosphoric acid from fluorine and sulfate ion with trialkylamine. *Khim. Promysh.* 1977. V. 54. N 3. P. 197-199 (in Russian).
  16. **Lembrikov V.M., Konyakhina L.V., Volkova V.V.** Purification of extraction phosphoric acid with use tributylphosphate on pilot plant. *Khim. Tekhnol.* 2005. V. 6. N 6. P. 2-5 (in Russian).
  17. **Lembrikov V.M., Konyakhina L.V., Nikitin V.G., Volkova V.V.** Purification of phosphoric acid with tributylphosphate. *Khim. Tekhnol.* 2004. N 8. P. 4-8 (in Russian).
  18. **Karmyshov V.F.** Chemical processing of phosphorites. М.: Khimiya. 1983. - 304 p. (in Russian).
  19. **Lembrikov, V.M., Konyakhina, L.V., Volkova, V.V.** The control of the purity of EPA by light absorption *Khim. Tekhnol.* 2005. V. 6. N 3. P. 38-43 (in Russian).
  20. **Yagodin G.A., Kagan S.Z., Tarasov V.V.** Bases of liquid extraction. М.: Khimiya. 1981. 400 p. (in Russian).
  21. **Kizim N.F., Tarasenkova A.E.** Isotherms of extraction of acids in the  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}/(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  system. *Izv. TulGU. Estestv. Nauki.* 2018. N 1. P. 47-56 (in Russian).
  22. **Afonin M.A.** The description of extraction of nitric, fluoric and phosphoric acid tributylphosphate. *Izv. Sankt-Peterburg. gos. Tekhnol. In-ta (Tekhn. Un-ta).* 2013. V. 46. N 20. P. 22-29 (in Russian).
  23. **Zhanga Yu, Valientea M., Muhammeda M.** Extraction of nitric and phosphoric acids with tributylphosphate. *Solv. Extract. Ion Exchange.* 1989. V. 7. N 2. P. 173-200. DOI: 10.1080/07360298908962304.
  24. **Mikulin G.I., Voznesenskaya I.E.** Questions of physical chemistry of solutions of electrolytes. Л.: Khimiya. 1968. 418 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 24.12.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 11.04.2019