

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

З. А. Иофа, Е. Б. Бруцкус и В. Я. Венгерова

Технологический отдел Научного института по удобрениям, Москва.

Фосфорная кислота, получаемая электровозгонкой фосфора из природных фосфатов, * содержит переменные количества железа, алюминия, кальция, кремния, фтора, а также мышьяка и свинца.

Последний переходит в раствор из свинцовых частей аппаратуры, и от него можно освободиться, применяя стойкие к фосфорной кислоте материалы, например серебро, графит и др. Все остальные примеси входят в состав сырья, следовательно являются более или менее постоянными. Для получения из технической фосфорной кислоты химически чистой и пригодной для пищевых целей применяются различные способы очистки: сероводородом, ** путем кристаллизации и др. ¹ Наиболее распространенный способ очистки сероводородом дает возможность полностью освободиться лишь от мышьяка и свинца; все остальные примеси остаются в растворе.

Помимо неполной очистки, недостатки метода заключаются в необходимости разбавления кислоты перед пропусканием сероводорода, ** в отфильтровывании ее от трудно отделяемых осадков сернистых металлов, а также в необходимости длительного продувания воздуха для полного удаления сероводорода.

Химически чистая фосфорная кислота может быть получена перекристаллизацией концентрированной кислоты, однако этот метод не получил распространения в заводских условиях, так как он требует соблюдения весьма строгих физикохимических условий.

В последнее время в германской патентной литературе появились указания на возможность очистить фосфорной кислоты от мышьяка и свинца электрохимическим методом (503202 и 505371, 1930). Электрохимическая очистка так же, как и обработка одним сероводородом, не дает химически чистой фосфорной кислоты, однако она обладает по сравнению с сероводородным методом значительными преимуществами. Электрохимическим способом может быть очищена кислота высокой концентрации. Шлам, выделяющийся в процессе электролиза, легче отфильтровывается, чем сернистые металлы, и, наконец, исключается длительное продувание воздуха для удаления сероводорода.

Исходя из указанных преимуществ способа, нами была поставлена работа по изучению процесса электролитической очистки термической фосфорной кислоты от тяжелых металлов и, главным образом, от мышьяка и свинца, а также по выяснению рентабельности этого метода для осуществления его на производстве.

* Этот метод применяется в настоящее время на опытном заводе Научного института по удобрениям НКТП. См. ст. Н. Н. Постникова "Электротермическое получение фосфорной кислоты", Журн. хим. пром, 1933. г., № 5.

** По данным Е. Е. Зуссера при применении сероводородного метода очистки возможно полностью выделить As и Pb из 50%-ной H_3PO_4 .

Выделение мышьяка

Примеси тяжелых металлов, находясь в фосфорной кислоте в ионном состоянии, при электролизе двигаются к катоду, на котором и разряжаются вместе с ионами водорода. Одновременно на аноде выделяется газообразный кислород и, в случае присутствия низших окислов фосфорной кислоты, происходит окисление их в ортофосфорную кислоту.

Исследование катодного процесса показало, что выделение мышьяка из концентрированной фосфорной кислоты в общих чертах аналогично выделению его из водных растворов.²

В зависимости от условий электролиза (плотности тока, материала катода, температуры и концентрации кислоты) мышьяк либо осаждается в виде металла на катоде, частично распыляясь в виде шлама различной дисперсности, либо выделяется в виде газообразного мышьяковистого водорода (AsH_3). Будучи благородным металлом ($E_0 = +0,3\text{V}$), мышьяк легко разряжается на катоде при малых плотностях тока; при высоких плотностях, а также на электродах с большим водородным перенапряжением (например на свинце) возможно полное восстановление и выделение его в виде AsH_3 .

Изучение электролиза велось в условиях, приближающихся к тем, которые наиболее легко осуществимы в технике. Электроды в фосфорной кислоте находились на расстоянии 3—5 см друг от друга, перемешивание осуществлялось лишь выделяющимися газами.

При катодном осаждении мышьяка из фосфорной кислоты, во всех изученных условиях, происходит распыление металлического мышьяка в электролите, причем количество и характер дисперсности этого шлама зависит от условий электролиза. Из трех исследованных катодов: платинового, медного и свинцового, наиболее крупный, легко оседающий и отфильтровывающийся шлам получается на меди, наиболее мелкий — на свинце. Увеличение плотности тока на катоде в пределах от 0,005 до 0,225 А/см², а также увеличение температуры в пределах от 25 до 60° дает более плотные и менее распыленные осадки. Влияние температуры объясняется не только уменьшением вязкости и увеличением электропроводности кислоты, но и уменьшением перенапряжения и более легким освобождением катода от пузырьков водорода.

Исследование продолжительности электролиза химически чистой фосфорной кислоты с искусственно внесенным мышьяком в количестве до 0,015% (на медных катодах при $t^\circ 50^\circ$ и плотности тока от 0,005 до 0,0125 А/см²) показало, что выделение последних следов мышьяка идет очень медленно.

Если же к раствору кислоты прибавить небольшое количество ионов меди, то вследствие образования на поверхности катода электросплава или химического соединения мышьяка с медью* предотвращается восстановление мышьяка до AsH_3 , значительно уменьшается распыление выделяющегося шлама и сокращается время ведения процесса.** Наиболее благоприятные условия создаются при отношении вносимой меди к мышьяку 4:1. Опыты показали, что при ведении процесса без меди для полного удаления мышьяка требуется более

* Friedrich (Metallurg, No 2, 4 и 5, 1905 — 1908) дает для катодного отложения формулу Cu_2As .

** Мышьяк определялся электролитически, по несколько видоизмененному методу Занда. Катодные и анодные пространства были разделены пористой диафрагмой. В качестве катода и анода применялся свинец, в качестве анолита и католита — 10%-ная серная кислота. Весь прибор соединялся с трубкой Марша и в момент энергичного выделения водорода в катодное пространство добавлялся исследуемый раствор. При плотности тока на катоде 0,25 — 0,30 А/см² количественное выделение мышьяка в виде AsH_3 происходило в течение 20—30 минут. Выделяющийся мышьяк определялся в трубке Марша по интенсивности получаемого зеркала. Метод был нами проверен и прокалиброван. Аналитическая часть данной работы была проведена химиком Л. В. Буяновой.

20 А·час., в то время как с медью — всего 12 А·час. на 1 кг кислоты, т. е. время сокращается почти вдвое.

С уменьшением плотности тока процесс осаждения мышьяка с медью заканчивается быстрее (см. табл. 1), и осадки на катоде получаются более плотные. Наиболее подходящие плотности тока — от 0,005 до 0,0125 А/см².

Возможность полного выделения мышьяка из кислоты любой концентрации вплоть до 82% подтверждается экспериментальными данными, причем продолжительность электролиза от увеличения концентрации фосфорной кислоты мало меняется (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Влияние плотности тока и концентрации фосфорной кислоты на осаждение мышьяка *

Количество фосфорной кислоты = 1200 г

Следы = от $5 \cdot 10^{-6}$ по $20 \cdot 10^{-6}$ г/100 Аз

$D_k = 0,0125 \text{ А/см}^2 \cdot \text{CuO} = 0,01\%$			$D_k = 0,005 \text{ А/см}^2 \text{ CuO} = 0,01\%$		
Время в часах	70% H_3PO_3	82% H_3PO_4	Время в часах	70% H_3PO_4	82% H_3PO_4
4	$> 2 \cdot 10^{-5}$	$\geq 2 \cdot 10^{-5}$	4	$> 2 \cdot 10^{-5}$	$> 2 \cdot 10^{-5}$
8	$2 \cdot 10^{-5}$	$\geq 2 \cdot 10^{-5}$	8	следы	следы
12	следы	следы	12		
16			16	$< 5 \cdot 10^{-6}$	
20	$< 5 \cdot 10^{-6}$		20	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
24	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	24	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$

Выделение свинца

Переходя к электрохимическим условиям выделения свинца, можно на основании его нормального электродного потенциала $E_0 = -0,13 \text{ В}$ заранее сказать, что они будут менее благоприятны, чем для меди и мышьяка. Широко применяемое в аналитической химии количественное осаждение свинца на аноде в виде PbO_2 требует введения в раствор посторонних реагентов, что при очистке фосфорной кислоты исключается. Высаживание же свинца в виде PbO_2 непосредственно из концентрированных растворов фосфорной кислоты не происходит.³ Полное выделение свинца в виде металла на катоде вполне возможно, но при соблюдении определенных электрохимических условий и при более продолжительном времени ведения процесса, чем при выделении мышьяка.

Если задаться целью освободить фосфорную кислоту от свинца до предельных аналитически определяемых количеств ($= 10^{-7} - \text{пРб}$), то катодный потенциал должен равняться, согласно уравнению Нернста $E = -0,13 + \frac{1,983 \cdot 10^{-4}}{2} T \lg 10^{-8} = -0,355 \text{ В}$ при 50° . Так как катодный потенциал при электролизе фосфорной кислоты определяется исключительно потенциалом выделения водорода, то указанный потенциал наиболее легко получить, подбирая электрохимические условия, способствующие увеличению катодного потенциала выделения водорода (уменьшение температуры, увеличение D_k), либо применяя материал для катода с значительным водородным перенапряжением.

На диаграммах 1 и 2 показано влияние на катодный потенциал как материала катода, так и температуры и плотности тока в 75%-ной H_3PO_4 .

Из диаграммы 1 и 2 видно, что указанный выше потенциал ($\sim -0,355$ V) на медном катоде при температуре 17° соответствует D_k менее $0,005$ А/см², при $35^\circ - D_k = 0,005$ А/см, при $50^\circ - D_k = 0,008$ А/см².

На свинцовом же катоде все измеренные потенциалы значительно выше указанной величины. Однако следует отметить, что при работе с медным катодом, последний со временем покрывается губчатым слоем металлического

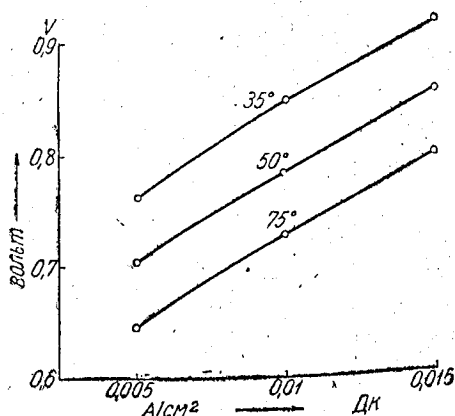


Рис. 1. Катодные потенциалы на свинце.

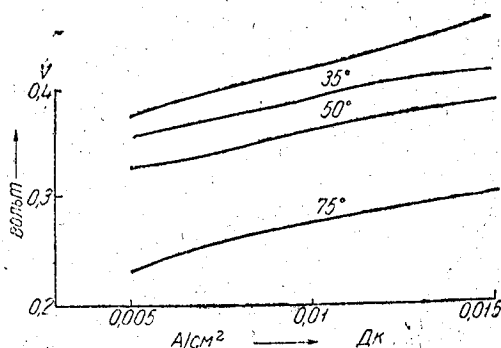


Рис. 2. Потенциалы медного катода.

свинца, что приводит к некоторому увеличению потенциала выделения водорода.

Вследствие этого на медном катоде мы всегда имеем потенциалы средние между значениями, соответствующими чистому свинцу и чистой меди. Из этих соображений нет необходимости применять свинцовые катоды для выделения свинца, так как при плотности тока, равной $0,01$ А/см² и 50° , на медном катоде, покрытом свинцовым шламом, потенциал обычно превышает указанную величину ($-0,355$ V).

Опыты, поставленные для выяснения скорости и полноты выделения свинца из фосфорной кислоты, показали, что при низкой температуре вследствие малой скорости движения ионов осаждение идет чрезвычайно медленно (см. табл. 2).

Из более концентрированной фосфорной кислоты по той же причине выделение свинца замедляется. Для полного удаления свинца из 70%-ной H_3PO_4 при 50° и D_k от $0,005$ до $0,0125$ А/см² требуется $10 - 12$ А/час на 1 кг кислоты, из 82% при тех же условиях — $16 - 18$ А/час на 1 кг кислоты (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры на скорость осаждения свинца*

Количество 82% фосфорной кислоты 1200 г $D_k = 0,005$ А/см²

Время в часах	Рв в %	
	20°	50°
2	много	много
4	"	"
6	"	"
8	"	"
10	"	"
12	"	$> 5 \cdot 10^{-4}$
14	"	$> 5 \cdot 10^{-4}$
16	$> 5 \cdot 10^{-4}$	следы

Анодный процесс на гладкой платине

Для исследования влияния анодного процесса на электролиз были поставлены опыты в электролизе с диафрагмой, которые показали, что на платино-

* Свинец определялся колориметрически, с помощью сероводородной воды. Обозначенные во всех таблицах следы свинца — от 10^{-5} до 10^{-4} %.

ТАБЛИЦА 3

Влияние концентрации фосфорной кислоты и плотности тока на скорость осаждения свинца

Количество фосфорной кислоты = 1200 г.

 $I = 1 \text{ A}$ $t = 50^\circ$

$D_k = 0,0125 \text{ A/см}^2$			$D_k = 0,005 \text{ A/см}^2$		
Время в часах	70% H_3PO_4	82% H_3PO_4	Время в часах	70% H_3PO_4	82% H_3PO_4
2	много	много	2	много	много
4	"	"	4	"	"
6	"	"	6	$> 5 \cdot 10^{-4}$	"
8	следы	"	8	следы	"
10	$< 10^{-5}$	$> 5 \cdot 10^{-4}$	10	$< 10^{-5}$	"
12	$< 10^{-5}$	$> 5 \cdot 10^{-4}$	12	$< 10^{-5}$	$> 5 \cdot 10^{-4}$
14	$< 10^{-5}$	$> 5 \cdot 10^{-4}$	14	$< 10^{-5}$	$> 5 \cdot 10^{-4}$

вом аноде при плотности тока от 0,2 до 1 А/см² и при 50° не происходит осаждения перекиси свинца, окисления и растворения распыленного при электролизе металлического мышьяка, а также образования высших степеней окисления фосфорной кислоты. При электролизе выделяется лишь кислород, с примесью озона.

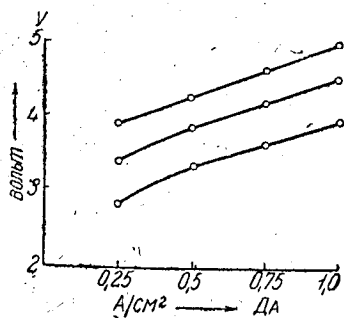


Рис. 3. Анодный потенциал на гладкой платине.

Выделение мышьяка и свинца при их одновременном присутствии в фосфорной кислоте

Установив электрохимические условия осаждения мышьяка и свинца для каждого в отдельности, мы перешли к очистке технической фосфорной кислоты, содержащей оба металла одновременно. Опыты, проведенные при плотности тока от 0,005 до 0,015 А/см² 50° и с медными катодами, показали, что, несмотря на более высокий потенциал мышьяка, первым

выделялся свинец и только после полного выделения его удаляются последние следы мышьяка (см. табл. 4).

Прибавление ионов меди резко изменяет картину электролиза. Благодаря образованию отмеченного выше сплава с медью, сначала на катоде осаждаются последние следы мышьяка, а затем уже происходит полное освобождение фосфорной кислоты от свинца, причем в промежуточный период осаждаются на катоде одновременно мышьяк и свинец (см. табл. 6). Чем больше вводится ионов меди, тем быстрее и полнее происходит осаждение мышьяка (см. табл. 5), и тем более плотные осадки образуются на катоде.

Количество добавляемой меди должно превышать содержащийся в растворе мышьяк не менее чем в четыре раза.

Данные, приводимые в табл. 5, подтверждают замеченный на чистых препаратах факт, что уменьшение плотности тока ускоряет процесс и полноту выделения мышьяка.

С другой стороны уменьшение плотности тока увеличивает дисперсность катодного шлама.

Распыленный катодный шлам, состоящий из металлического мышьяка, однако, как показали специально поставленные опыты, не растворяется под

ТАБЛИЦА 4

Осаждение As и Pb из растворов H_3PO_4 при одновременном их присутствии

$I = 1$ А. Количество фосфорной кислоты 500 мг

Время в часах	$D_k = 0,005$ А/см ²		$D_k = 0,0125$ А/см ²	
	As	Pb	As	Pb
2		много		много
4		"		"
6		"		"
8		$> 5 \cdot 10^{-4}$		"
10		следы		$> 5 \cdot 10^{-4}$
12		$< 10^{-5}$		следы
14	$> 2 \cdot 10^{-5}$ *	$< 10^{-5}$	$> 2 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
16	следы	$< 10^{-5}$	$> 2 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-5}$
20	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-5}$	следы	$< 10^{-5}$

ТАБЛИЦА 5

Зависимость между содержанием меди в растворе и скоростью осаждения мышьяка

Время в часах	CuO в %	0,002	0,006	0,01
4		много	много	много
8		"	$> 2 \cdot 10^{-5}$	следы
12		"	$> 2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
16		$> 2 \cdot 10^{-5}$	следы	$< 5 \cdot 10^{-6}$
20		$> 2 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$

ТАБЛИЦА 6

Осаждение As и Pb из растворов H_3PO_4 при одновременном присутствии обоих металлов

$I = 1$ А $t = 50^\circ$ CuO = 0,01%

Время в часах	Количество кислоты = 1 кг $D_k = 0,005$ А/см ²				Количество кислоты = 1,2 кг $D_k = 0,0125$ А/см ²			
	70% H_3PO_4		82%		70%		82%	
	As	Pb	As	Pb	As	Pb	As	Pb
4	много	—	много		много	много	много	много
8	следы	много	следы	много	следы	$> 5 \cdot 10^{-4}$	$> 2 \cdot 10^{-5}$	"
12	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$> 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$> 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	следы	следы	$> 5 \cdot 10^{-4}$
16	$< 5 \cdot 10^{-6}$	следы	$< 5 \cdot 10^{-6}$	следы	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	следы
18	$< 5 \cdot 10^{-6}$	"	$< 5 \cdot 10^{-6}$	"	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-5}$
20	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	"	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-5}$

* Следы мышьяка, обозначенные во всех таблицах, соответствуют содержанию от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ % As.

влиянием анодного процесса, а также при оставлении его на несколько дней в фосфорной кислоте.

После электролиза кислота должна быть отфильтрована от взвешенного в ней шлама. Фильтрование через стеклянный фильтр (рис. 4) дает совершенно прозрачную и чистую кислоту.

Отделение кислоты от шлама в технических условиях требует дальнейшего изучения.

С целью облегчения фильтрования, а также увеличения скорости выделения свинца (табл. 3 и 6) целесообразно брать для очистки не очень концентрированную кислоту — от 70 до 75%.

Для удаления мышьяка и свинца в среднем требуется 16—18 А/час на 1 кг 70—75%-ной и 20—22 А/час на 1 кг 82%-ной фосфорной кислоты.

Расход энергии для 70—75%-ной кислоты, при напряжении на клеммах 4,3 В соответствует 70—80 кВт на 1 т очищенной кислоты.

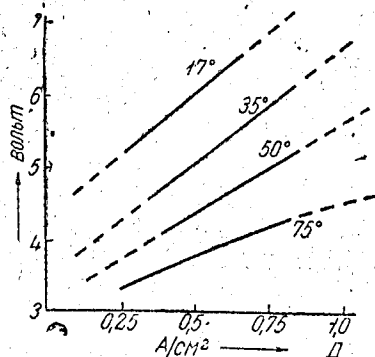


Рис. 4. Общие потенциалы на клеммах.

Энергетический баланс электроочистки фосфорной кислоты сильно зависит от условий ведения электролиза и в первую очередь от температуры, химического характера электродов и плотности тока как катодной, так и анодной.

От этих факторов в высшей степени сильно зависят элементы, составляющие общее напряжение ванны. Катодные потенциалы приведены на диаграммах 1 и 2; на диаграмме 3 даны анодные потенциалы по гладкой платине в 75% фосфорной кислоте, на диаграмме 4 общие потенциалы на клеммах.

Разность между алгебраической суммой анодного и катодного потенциалов и общим потенциалом, требующимся на ванну, при идентичных условиях очевидно соответствует падению вольтажа на сопротивление электролита.

Выводы

1. Разработан способ электрохимической очистки термической фосфорной кислоты от примесей мышьяка и свинца.

2. Применяя в качестве электродов платиновый анод и медный катод при соблюдении определенных условий возможно полностью освободить кислоту от указанных примесей.

3. Перед электролизом, с целью получения наиболее плотного катодного отложения, а также с целью ускорения выделения мышьяка, целесообразно добавлять ионы меди (в виде окиси меди или электролитическим растворением) в количестве, превышающем содержание мышьяка в кислоте не менее, чем в 4 раза.

4. Вместе с ионами меди первым высаживается полностью мышьяк, в виде химического соединения Cu_3As . Для этого при наиболее благоприятной плотности тока на медном катоде от 0,005 до 0,01 А/см² необходимо 10—12 А/часов на 1 кг кислоты.

5. После полного выделения мышьяка начинает высаживаться свинец. Для удаления последних следов свинца необходим потенциал не менее — 0,355 В, который легко достигается на медном, покрытом свинцовым шламом катоде при плотности тока от 0,005 до 0,015 А/см².

Отложение губчатого свинца увеличивает потенциал медного катода, способствуя этим удалению следов свинца.

6. Из 70—75%-ной кислоты свинец высаживается значительно быстрее, чем из более концентрированной.

7. Анодная плотность тока на платине при температуре 50° может быть доведена до 1 А/см² без ущерба для процесса электролиза.

8. После электролиза кислота должна быть отфильтрована от взвешенного в ней катодного шлама, состоящего главным образом из металлического мышьяка.

9. Для очистки 1 т 70—75%-ной фосфорной кислоты, при $t = 50^\circ$, анодной плотности тока = 0,5 А/см² и катодной — 0,008 А/см² в первой стадии при высаживании мышьяка и 0,01 А/см² во второй стадии при выделении свинца требуется 4,3 В и 15000—20000 А/часов, что составит 65—86 kWh.

Описанный способ реализуется на опытном заводе Института по удобрениям.

Поступило в Редакцию
1 июля 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Waggenmann. Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers (1927). —
2. Thorpe, J. chem. Soc. 83, 974 (1909); Sand и Hochford, Proc. chem. Soc. 20, 123 (1904) — 3. Alders und Stähler, Ber. 42, 2685 (1909).

ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF PHOSPHORIC ACID

Z. A. Iofa, E. B. Bruzkus and W. J. Vengerova.

1. A method of electrochemical purification of thermic phosphoric acid from the admixtures of arsenic and lead is elaborated; it is found the applicability as electrodes of a platinum anode and of a copper cathode.

2. It is found that it is useful before the electrolysis to add the copper ions in the amount not less than fourfold comparing to the present quantity of arsenic.

3. Together with the ions of copper, arsenic is the first to fall out in the form of a chemical compound Cu_3As_3 .

For this purpose with the most favorable density of current at the copper cathode of 0,005 to 0,01, А/см², 10—12 А/hours are necessary per 1 klg of acid.

4. After full elimination of arsenic, begins the precipitations of lead. For the removal of the last traces of lead, a potential of not less than 0,355 V is necessary. Lead is reduced the quickest from acid of 70—75%.

5. The anode density of current on the platinum at a temperature of 50° may be brought to 1 А/см² without loss for the process of electrolysis.

6. After electrolysis the acid must be filtered from the cathode mud consisting chiefly of metallic arsenic.

7. For the purification of 1 ton of 70—75% phosphoric acid at a temperature of 50°, 4,3 V and 15000—20000 А/hours are necessary, which make 65—86 kWh.