

# 离子交换树脂脱除湿法磷酸中金属杂质的研究

熊祥祖,王 威,李志保,魏世臻,张林锋,李文歆

(武汉工程大学磷化工工程技术中心,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**采用732强酸性阳离子交换树脂对湿法磷酸中金属杂质的脱除进行了研究.考察了搅拌速度、温度、树脂用量、时间因素对金属杂质去除率的影响.结果表明:在搅拌速度为400 r/min,温度为30℃,树脂和湿法磷酸的质量比为9:10,时间为5 min的条件下,效果最好.其中铁的去除率达到66.21%,铝的去除率达到85.87%,镁的去除率达到89.76%,钙的去除率达到93.29%.

**关键词:**732强酸性阳离子交换树脂;湿法磷酸;金属杂质;脱除

**中图分类号:**TQ126.3<sup>+</sup>5 **文献标识码:**A

## 0 引 言

磷酸的生产主要分为热法磷酸和湿法磷酸二种,另外还有窑法磷酸<sup>[1]</sup>.窑法磷酸因工艺不成熟,技术难度大等原因,现未有工业化报道.热法磷酸需要高品位磷矿,耗能高,生产过程中带来大量的粉尘和有害气体.我国磷矿资源丰富,但80%左右为中低品位难选的沉积型磷块岩,低品位磷矿无法用于生产热法磷酸<sup>[2]</sup>,而湿法磷酸对磷矿品位没热法磷酸要求的那么苛刻,且生产成本低廉,但湿法磷酸因工艺条件的限制,不可避免地会从磷矿中带来各种金属离子,随矿源的不同,金属杂质离子的种类和含量不尽相同,主要为铁、镁、钙、铝等金属杂质<sup>[3]</sup>,使湿法磷酸的净化有一定的困难<sup>[4]</sup>.湿法磷酸净化几十年来人们展开了大量的研究,出现了很多方法,主要有化学沉淀法、重结晶法、电渗析、离子交换法、溶剂萃取法、乳化液膜法<sup>[5-6]</sup>等.但均存在不少问题和难题,完全公开的,有工业应用价值的技术和方法并不多.究其原因,主要为矿源不同,杂质成份复杂,含量差异大,酸的腐蚀性强,磷酸作为大宗工业产品的成本受到限制,以不同的方法解决不同湿法磷酸的净化可能是该技术形成和发展的关键.

离子交换树脂已广泛用于工业用水处理及不同环境中金属离子的去除中<sup>[7-9]</sup>,也有在湿法磷酸中的应用<sup>[10-11]</sup>.本研究针对湖北兴发集团公司提供的湿法磷酸的特点,通过732强酸性阳离子交换树脂法对该湿法磷酸中的金属杂质的去除进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 湿法磷酸组成

实验原料磷酸由湖北兴发集团有限公司提供,该磷酸中有许多金属杂质(如表1所示),给湿法磷酸的后续加工带来困难,因此必须预先除去.

表1 湿法磷酸中主要组分的含量

Table 1 The contents of major components in Wet-Process Phosphoric Acid

组分	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
质量分数/%	22.340 0	0.134 4	0.682 9	0.115 3	0.508 6

### 1.2 金属杂质在磷酸中的存在形态

在湿法磷酸的生产中,磷矿中的金属离子进入到磷酸中,铁、镁、铝三种金属离子主要以下述几种形态存在<sup>[12-13]</sup>:

三价铁的主要存在形式有FePO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, H[Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·2.5H<sub>2</sub>O, Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;

二价铁的主要存在形式有FeHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, FeHPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O;

铝的主要存在形式有H<sub>2</sub>[Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;

镁的主要存在形式有Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

金属离子在酸中主要以酸式盐形式存在,且在较低pH值环境中,上述金属盐类有较大的溶解度.

### 1.3 主要原料及仪器

湿法磷酸,湖北兴发集团有限公司提供;732阳离子交换树脂,国药集团化学试剂有限公司生产;电子天平(型号EL204),梅特勒-托利多仪器

(上海)有限公司生产;电子恒温搅拌器(型号GS12-B),上海安亭电子仪器厂生产;电子恒温不锈钢水浴锅(型号HHIS-4S),余姚市上通温控仪表厂生产。

### 1.4 磷酸的预处理

实验采用的湖北兴发集团提供的湿法磷酸直观呈浅绿色,采用活性炭作为吸附剂对其进行处理。100 g 磷酸中加入 1 g 活性炭,利用吸附剂表面质点处于力场不平衡状态、具有表面能、可以自动地吸附那些能够降低它的表面自由能的物质的性质,来吸附有机质,再经液固分离,从而达到脱色的目的<sup>[14-15]</sup>。

### 1.5 树脂的处理

树脂成品中,一般都夹杂着一些无机杂质,未发生反应的单体,树脂结构中的低分子聚合物,树脂的分解产物等,在使用时会逐渐溶解于溶液中。因此,使用前先用 40 ℃ 左右的温水冲洗,直至洗液无黄色呈透明, pH 值为中性。再用质量分数为 4% NaOH 浸泡 8 h,之后排去碱液,用温水冲洗至排出液接近中性,再用质量分数为 10% HCl 浸泡 24 h,排出酸液,用温水冲洗至排出液接近中性为止<sup>[16]</sup>。然后将树脂用抽滤机过滤,再用干的滤纸吸干树脂表面的水分,树脂含水率为 48.52%。

### 1.6 实验方案

实验通过初步实验,结果表明一级处理杂质脱除的效果并不好,去除率低,因此采用三级处理。先确定转速,温度,树脂用量,反应时间后,将一级处理后的磷酸与树脂分离后,迅速在同样的条件下进行第二次相同的操作,然后将树脂与磷酸分离,再在同样的条件下进行第三次相同的操作,然后将树脂与磷酸分离,测磷酸中各杂质的含量。

### 1.7 实验结果分析

湿法磷酸中各组分的含量的检测参照国标;磷含量的测定按 GB/T 1871.1—1995 进行;铁含量的测定按 GB/T 1871.2—1995 进行;铝含量的测定按 GB/T 1871.3—1995 进行;钙含量的测定按 GB/T 1871.4—1995 进行;镁含量的测定按 GB/T 1871.5—1995 进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 搅拌速度对金属杂质去除率的影响

用电子天平称取 100 g 磷酸,50 g 去除表面水分的树脂,确定反应时间为 15 min,温度为 20 ℃,在不同的转速下处理所称取的磷酸,结果如表 2。

表 2 搅拌速度与各金属杂质去除率的关系

Table 2 Relationship between of stirring rate and the removal rate of metallic contamination %

搅拌速度/(r·min <sup>-1</sup> )	铁	铝	镁	钙
200	37.86	41.58	88.23	90.31
400	52.34	67.35	88.45	90.23
600	56.48	72.64	89.02	90.82

可知,该树脂在脱除该磷酸所含金属离子的过程中,当其它条件一定时,搅拌速度对铁、铝的脱除效率影响较大且成正比关系。对镁、钙的脱除效率高且几乎没有影响。这一现象表明,该酸中各金属离子的脱除效率的影响因素并不完全一致。其中铁、铝脱除效率对搅拌速度比较敏感,表明受膜扩散的影响较大,而镁、钙的脱除效率不受膜扩散影响。为了提高铁、铝的脱除效率而增大搅拌速度,可减小树脂边界液膜的厚度,有利于传质过程。当搅拌速度继续到一定程度后,液流的阻力增加,不利于传质,而且树脂的互相磨擦,碰撞会加剧,会导致树脂的破裂,造成树脂的损失并使成本上升。综合考虑,搅拌速度取 400 r/min 为宜。

### 2.2 温度对金属杂质去除率的影响

控制其它条件不变,改变温度,实验结果如图 1 所示。

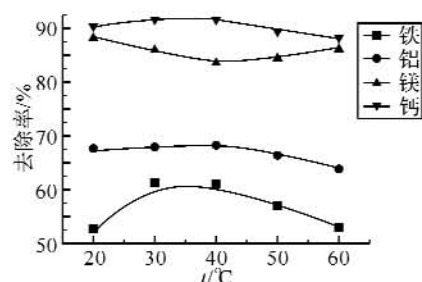


图 1 温度与各金属杂质的去除率的关系

Fig. 1 Relationship between of temperature and the removal rate of metallic contamination

由图 1 温度效率曲线可以看出,镁的去除率曲线是先略有下降再略有上升,铁的去除率是先上升,再下降,当温度低于 40 ℃ 时,树脂对铁的去除有效性随温度上升而增大,对镁的去除有效性降低,而当温度大于 40 ℃ 时,树脂随温度的上升对铁的去除有效性下降,对镁的去除有效性增大。钙、铝的去除率在温度小于 40 ℃ 时随温度的上升而略有上升。当温度大于 40 ℃ 时,铁、钙、铝去除率随温度的上升而下降。因为离子交换树脂交换需要一定的能量,适当的温度有利于向交换反应的方向移动,温度上升有利于加快颗粒内扩散和膜扩散,且使溶液的黏度降低,有利于增大溶液中的传质。温度太高时,树脂在酸的作用下,可使树脂的热分解加重,其理化性质迅速变差,影响树脂

的热稳定性,不利于反应向交换方向移动,而且会增加能耗,因此温度选取 30 ℃ 为宜。

### 2.3 树脂加入量对金属杂质去除率的影响

保持其它条件不变,改变树脂的加入量,实验结果如图 2 所示。

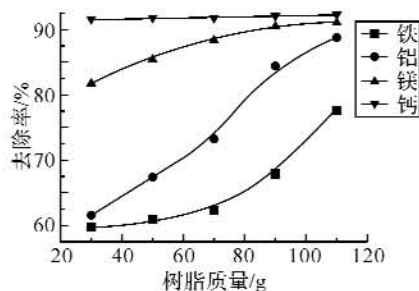


图 2 树脂用量对各金属杂质去除率的影响

Fig. 2 Relationship between the duolite dosage and the removal rate of metallic contamination

可知,各金属杂质的去除率总体的趋势是随树脂用量的增加而增大,钙的去除率基本没变化,镁、铝的去除率随着树脂的用量增加而增大,几乎为直线关系。由于该树脂对铁的去除率较低,其去除率与树脂用量的关系曲线斜率较大,由该曲线的趋势分析可知,要对铁的清除有较高效率时,则树脂用量会很大。树脂用量与铝的去除率关系曲线虽然呈近于直线关系,但到 90 g 以后,其效果已达到了完全可以接受的水平。考虑到经济成本,100 g 湿法磷酸取 90 g 树脂为宜。

### 2.4 时间对金属杂质去除率的影响

保持其它条件不变,改变反应时间,实验结果如表 3 所示。

表 3 时间与各金属杂质去除率的关系

Table 3 Relationship between of the reaction time and the removal rate of metallic contamination %

t/min	铁	铝	镁	钙
5	66.21	85.87	89.76	93.29
10	67.00	85.43	90.78	93.47
15	68.25	84.35	90.65	92.15
20	68.86	85.85	91.12	93.23
25	70.26	85.96	90.93	92.67

可知,反应时间对钙、镁、铝的去除率影响不大,说明该树脂对这些物质的脱除速度较快且效率也较高,铁的去除率随时间缓慢上升,其速度和效率并无明显提高。从总的效率综合考虑,则反应时间取 5 min 为宜。

## 3 结 语

实验采用 732 强酸性阳离子交换树脂三级处理湿法磷酸中的金属杂质,铁的去除率可达到 65% 以上,铝、镁的去除率可达到 85% 以上,钙的

去除率可达到 90% 以上,效果好,在应用研究和工业生产中有进一步深入探讨的基础价值。在搅拌速度为 400 r/min,温度为 30 ℃,树脂与磷酸质量比为 9:10,反应时间为 5 min 时,能除去湿法磷酸中的大部分金属离子(铁离子的去除稍差一些),且操作简单,污染小,有一定的工业化应用前景。

### 参考文献:

- [1] 朱玉平. 湿法磷酸工艺的工业化前景[J]. 磷肥与复肥, 2008, 23(5): 25-28.
- [2] 吴元欣, 张文学, 李耀基, 等. 云南中低品位胶磷矿加工利用技术方案研究[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 1-4.
- [3] 石和彬, 王树林, 梁永忠, 等. 云南中低品位硅钙质磷块岩工艺矿物学研究[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 5-8.
- [4] 郝笑非, 周红, 潘志权, 等. 盐酸湿法磷酸生产工艺优化[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(3): 11-13.
- [5] 杨帆, 胡方峰, 陈金芳. 十二烷基苯磺酸乳化液膜法净化湿法磷酸除镁[J]. 云南化工, 2008, 35(1): 24-29.
- [6] 高枫, 郭瓦力, 王祝敏, 等. 乳状液膜法去除湿法磷酸中 Mg(II) 的研究[J]. 当代化工, 2005, 34(2): 121-123.
- [7] Askegaard M, Hansen H C B, Schjoerring J K. A cation exchange resin method for measuring long-term potassium release rates from soil[J]. Plant and Soil, 2005, 271: 63-74.
- [8] Kocaoba S, Akcin G. A kinetic investigation of removal of chromium from aqueous solutions with a strong cation exchange resin[J]. Monatsh Chem, 2008, 139, 873-879.
- [9] Kim S J, Park Y G, Hee M. Removal of copper ions by a cation-exchange resin in a semifluidized bed[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 1998, 15(4): 417-422.
- [10] 谦培超, 孟文杰, 汤德元. 离子交换技术净化湿法磷酸中的镁离子[J]. 贵州工业大学学报, 2008, 37(1): 36-39.
- [11] 谦培超. 湿法磷酸的离子交换法除镁研究[D]. 贵阳: 贵州大学化工学院, 2008.
- [12] 吴佩芝. 湿法磷酸[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987: 83-104.
- [13] 张俊, 黄伟九. 湿法磷酸脱除金属离子净化研究[J]. 昆明理工大学学报, 1998, 23(6): 57-61.
- [14] 李志祥. 溶剂萃取法净化湿法磷酸技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2004.
- [15] 李天祥, 李白玉, 刘飞, 等. 湿法磷酸中有机物的脱除方法[J]. 无机盐工业, 2008, 40(12): 44-46.
- [16] 丁桓如, 吴春华, 龚云峰, 等. 工业用水处理工程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 229-230.

## Research on the removal of metal impurities from Wet-Process Phosphoric Acid with duolite

*XIONG Xiang-zu, WANG Wei, LI Zhi-bao, WEI Shi-yuan, ZHANG Lin-feng, LI Wen-xin*

(Engineering Center of Phosphoric Chemical, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The removal rate of metal impurities in Wet-Process Phosphoric Acid with 732 strong-acid cation exchange resin was researched. Some important factors which affect the removal rate of metal impurities such as the stirring speed, the temperature, the mass ratio of duolite to Phosphoric Acid, the reaction time were studied respectively. The results show that the removal efficiency of iron, aluminum, magnesium, calcium can be up to 66.21%, 85.87%, 89.76%, 93.29%, respectively, when the stirring speed was 400 r/min, the temperature was 30 °C, the mass ratio of duolite to Phosphoric Acid was 9:10, the reaction time was 5 min.

**Key words:** 732 strong acid cation exchange resin; Wet Process Phosphoric Acid; metallic impurities; removal

本文编辑:张 瑞



(上接第 12 页)

## Thermodynamic analysis of moving bed continuous gasification of briquette with oxygen-rich air

*CUI Guo-xing<sup>1</sup>, WANG Wen-sheng<sup>2</sup>, ZHANG Qi-wei<sup>1</sup>*

(1. Department of Chemical and Biological Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China;

2. Sanming Chemical Industry Co. Ltd., Sanming 365001, China)

**Abstract:** Evaluation methods of coal gasification were introduced. Using exergy efficiency analysis method is more comprehensive and accurate than heat or gasification efficiency in the evaluation of moving bed continuous gasification of briquette with oxygen-rich air, which is saving-energy and cleaning production process, instead of intermittent moving bed coal gasification. Exergy thermodynamic analysis method was used to calculate energy balance, analyze the exergy efficiency and loss, and discuss how to raise exergy efficiency for this oxygen-enriched continuous gasification of briquette moving bed. The results were shown as follows: 1. Gasification furnace with the maximal exergy loss accounted for 79.3% of total exergy. 2. Exergy efficiency of Jacket boiler, 29.8%, was the lowest. 3. Scrubbing-cooling column was the maximum heat loss which occupied 12% of total heat. 4. Exergy efficiency of gasification process system, which was higher than quenching entrained-flow coal gasification, reached 67.8%. Oxygen-enriched continuous gasification of briquette moving bed is a promising coal gasification technique due to the higher gasification efficiency.

**Key words:** coal gasification; briquette; moving bed; exergy; oxygen-rich air

本文编辑:张 瑞