

# 复合萃取剂萃取湿法磷酸相平衡和动力学研究

乐武阳,丁一刚\*,李 攀,杨昌炎,戢 峻

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,  
绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**以一种醇-酯复合萃取剂为对象,研究了复合萃取剂-磷酸-水体系的液液相平衡关系,测定了复合萃取剂-磷酸-水体系在 25 ℃、101.33 kPa 下的液液相平衡数据并绘制了三角相图.采用恒界面池法,研究了复合萃取剂萃取湿法磷酸的动力学,得出了在 60 ℃ 下硫酸-磷酸体系中萃取磷酸的动力学方程,为湿法磷酸的净化提供了一定的工程依据.

**关键词:**湿法磷酸;溶剂萃取;液液相平衡;动力学

**中图分类号:**TQ013.2

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.02.008

## 0 引 言

湿法磷酸中的杂质含量很高,需要对其进行净化,溶剂萃取法是最常用的一种方法<sup>[1-2]</sup>,选择合适的萃取剂是溶剂萃取法的关键.不同的有机萃取剂,萃取过程中的对磷酸的萃取效果、萃取速率等因素都需要进行研究<sup>[3]</sup>.近年来,我国对湿法磷酸净化溶剂萃取法做了大量的研究工作.

醇-酯复合萃取剂是一种新型复合萃取剂,为了解这种新型萃取剂萃取磷酸过程的机制和动力学特征,以便有效地控制和强化萃取过程,提高萃取效果.笔者对复合萃取剂-磷酸-水三元体系液液相平衡进行了研究,同时研究了复合萃取剂萃取湿法磷酸的动力学,得出了在 60 ℃ 下硫酸-磷酸体系中萃取磷酸的动力学方程.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

磷酸、酯、醇和硫酸均为分析纯.

紫外分光光度计;托利多-梅特勒分析天平;恒温水浴锅;酸度计;GC9470 气相色谱;恒界面池(自制).

### 1.2 液液相平衡数据的测定及相图的绘制

液液相平衡数据是在 100 mL 锥形瓶中测得.锥形瓶置于恒温槽中,温度设置为 25 ℃,波动范围±0.5 ℃.

相平衡曲线采用浊度法,具体方法:称量不同

比例的磷酸和水混合于三角瓶中,在恒温且不断搅拌条件下,用复合萃取剂滴至溶液由透明出现浑浊即为终点,称量,计算出分层点 3 个组分的质量百分含量;再称取不同比例的磷酸和复合萃取剂混合液,用水滴至浑浊,称量,计算出分层点 3 个组分的含量.

根据所测得液液相平衡数据绘制三角相图.

### 1.3 萃取动力学

实验采用恒界面池法研究复合萃取剂萃取湿法磷酸的动力学<sup>[4-5]</sup>.硫酸-磷酸体系中萃取磷酸的动力学方程形式为:

$$R_p = k c_p^a c_s^b \quad (1)$$

式中: $R_p$ —磷酸萃取速率, mol/(cm<sup>2</sup>·s); $c_p$ —水相中磷酸的浓度, mol/L; $c_s$ —水相中硫酸的浓度, mol/L; $a, b$ —待定系数; $k$ —萃取速率常数.

实验方法:配好一定质量的磷酸溶液(500 mL)在恒界面池中升温至 60 ℃.然后取等质量的复合萃取剂,在水浴锅中加热至 60 ℃.将复合萃取剂加入恒界面池中,同时打开搅拌桨,开始计时,每隔一定的时间取样,分析测定两相中各物质浓度.实验过程中,分别改变界面面积、初始水相中磷酸浓度和硫酸浓度,研究它们对磷酸萃取速率的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合萃取剂-磷酸-水相平衡相图的绘制

根据所得的液液相平衡数据在等边三角形坐标图上绘制液液相平衡的分层曲线见图 1.

收稿日期:2010-12-25

作者简介:乐武阳(1986-),男,湖北浠水人,硕士研究生.研究方向:磷化工.

指导老师:丁一刚,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:磷化工.\*通信联系人

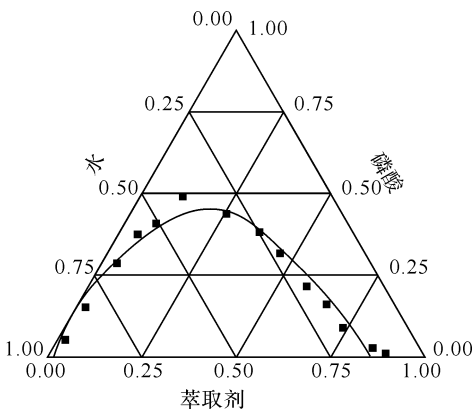


图 1 三元体系液液平衡相图

Fig.1 Triangular phase diagram of liquid-liquid equilibrium

由上图可知,此体系具有较大的分层区域,该复合萃取体系能萃取 0~50% 含量范围的磷酸,说明所选复合萃取剂对磷酸体系进行萃取的含量范围比较大,具有很好的萃取性能。

2.2 复合萃取剂萃取湿法磷酸的动力学

2.2.1 界面积对磷酸萃取速率的影响 固定以下反应条件:初始磷酸质量分数 25%,初始硫酸质量分数 1.8%,两相质量比 1:1,反应温度 60℃,搅拌强度 200 r/min. 考察不同界面积对磷酸萃取速率的影响。

由表 1 可见,界面积增大,磷酸的萃取速率逐渐增大,单位时间内通过界面积进入有机相中的磷酸的量也增大。所以,界面积大的萃取器,单位时间内进入有机相的磷酸的量越多,萃取达到平衡的时间越短。

2.2.2 初始水相中磷酸浓度对磷酸萃取速率的影响 固定以下反应条件:初始硫酸质量分数 1.8%,两相质量比 1:1,反应温度 60℃,搅拌强度 200 r/min. 考察不同磷酸浓度对磷酸萃取速率的影响。

由表 2 可见,磷酸萃取速率随着初始水相中磷酸质量分数的升高而逐步升高,且升高很快。增大初始水相中磷酸浓度不仅有利于提高磷酸的萃取率,而且有利

于提高磷酸的萃取速率,从而使得萃取反应更快,更充分的进行。

2.2.3 初始水相中硫酸质量分数对磷酸萃取速率的影响 固定以下反应条件:初始磷酸质量分数为 27.5%,两相质量比 1:1,反应温度为 60℃,搅拌强度 200 r/min. 改变初始水相中硫酸含量,考察其对磷酸萃取速率的影响。

由表 3 可见,在磷酸与硫酸共存的体系中,磷酸的萃取速率随着硫酸质量分数的增大而增大。与初始水相磷酸质量分数能明显提高磷酸的萃取速率不同,初始水相中硫酸的质量分数对磷酸萃取速率的影响不是很显著。

表 1 界面积对磷酸萃取速率的影响

Table 1 Effect of interface area on the extraction rate of phosphoric acid

$A/\text{cm}^2$	1.57	3.14	6.61	15.21	31.4
$d(V \cdot C_P)/dt(10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1})$	2.402	2.470	2.599	3.808	6.126
$R_p(10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	2.228	2.504	3.932	7.863	15.437

表 2 初始水相磷酸浓度对磷酸萃取速率的影响

Table 2 Effect of  $C_{P(0)}$  on the extraction rate of phosphoric acid

$\frac{C_{P(0)}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{A}{\text{cm}^2}$	$\frac{t}{\text{s}}$	$\frac{V}{10^{-4} \text{ L}}$	$\frac{C_{P(0)}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{d(V \cdot C_P)/dt}{10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{R_p}{10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}$
2.289	6.61	10	4.26	0.378		
		20	4.35	0.388		
		30	4.43	0.432		
		40	4.52	0.456	1.598	2.418
		50	4.61	0.484		
		65	4.74	0.524		
2.995	6.61	10	4.26	0.306		
		20	4.36	0.397		
		30	4.45	0.475		
		40	4.55	0.598	2.812	4.254
		50	4.64	0.675		
		65	4.79	0.747		
3.579	6.61	10	4.29	0.487		
		20	4.4	0.552		
		30	4.52	0.640		
		40	4.63	0.719	3.882	5.873
		50	4.75	0.766		
		65	4.92	0.847		
4.335	6.61	10	4.31	0.908		
		20	4.45	1.005		
		30	4.6	1.187		
		40	4.74	1.255	6.083	9.203
		50	4.88	1.317		
		65	5.09	1.348		
5.093	6.61	10	4.43	1.055		
		20	4.7	1.383		
		30	4.96	1.585		
		40	5.23	1.669	8.029	12.146
		50	5.49	1.735		
		60	5.75	1.801		

2.3.4 复合萃取剂萃取湿法磷酸的动力学方程

对表 2、表 3 的数据进行最小二乘法数据拟合得出了在 60 ℃ 下硫酸—磷酸体系中萃取磷酸的动力学方程.

$$R_p=1.300\ 82\times10^{-8}c_p^{2.036\ 9}c_s^{0.698\ 8}.$$

其相关系数  $R^2=0.994\ 9$ , 剩余平方和  $Q=0.090\ 5$  相关性较好. 在给定的硫酸浓度 ( $c_s=2.15\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 下, 60 ℃ 下硫酸—磷酸体系中萃取磷酸的反应速率常数  $k=1.319\ 11\times10^{-8}$ . 相对标准偏差为 1.4%, 计算值与实验值符合较好.

表 3 初始水相硫酸质量分数对磷酸萃取速率的影响  
Table 3 Effect of  $c_{s(0)}$  on the extraction rate of phosphoric acid

$\frac{C_{s(0)}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	$\frac{A}{\text{cm}^2}$	$\frac{t}{\text{s}}$	$\frac{V}{10^{-4}\text{L}}$	$\frac{C_{P(t)}}{\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$	$\frac{d(V* C_P)/dt}{10^{-6}\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}}$	$\frac{R_p}{10^{-7}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}}$
0.176	6.61	10	4.26	0.685	2.663	4.028
		20	4.35	0.812		
		30	4.43	0.846		
		40	4.52	0.880		
		50	4.61	0.891		
		60	4.74	0.916		
0.235	6.61	10	4.26	0.582	3.478	5.262
		20	4.36	0.733		
		30	4.45	0.846		
		40	4.55	0.935		
		50	4.64	0.939		
		60	4.79	0.942		
0.293	6.61	10	4.29	0.587	3.857	5.835
		20	4.4	0.704		
		30	4.52	0.772		
		40	4.63	0.859		
		50	4.75	0.924		
		60	4.92	0.958		
0.351	6.61	10	4.31	0.494	4.526	6.847
		20	4.45	0.516		
		30	4.6	0.563		
		40	4.74	0.619		
		50	4.88	0.714		
		60	5.09	0.761		
0.468	6.61	10	4.43	0.639	5.313	8.038
		20	4.7	0.767		
		30	4.96	0.864		
		40	5.23	0.994		
		50	5.49	1.044		
		60	5.75	1.092		

3 结 语

- a. 通过复合萃取剂—磷酸—水三元体系相图可知所选的复合萃取剂进行萃取湿法磷酸含量范围比较大, 操作范围较大, 具有很好的萃取性能.
- b. 磷酸的萃取速率随着界面积的增大而增大, 随着水相中磷酸浓度和硫酸浓度的升高而升高.
- c. 复合萃取剂萃取湿法磷酸的动力学方程为:  $R_p=k c_p^{2.033} c_s^{0.681}$ , 60 ℃ 下硫酸—磷酸体系中萃取磷酸的反应速率常数  $k=1.300\ 82\times10^{-8}$ .

参考文献:

[1] 钟本和, 李军, 龚海燕. 溶剂萃取法净化湿法磷酸的

进展研究[J]. 化工矿物与加工, 2007(7): 1-3.  
[2] 黄美英, 钟本和, 李军. 溶剂萃取法净化湿法磷酸萃取体系研究[J]. 化工矿物与加工, 2008(1): 4-7.  
[3] 吕中, 陈吉圣, 李川娜, 等. 磷酸三丁酯—水—磷酸体系液液相平衡研究[J]. 四川联合大学学报, 1999, 3(2): 54-59.  
[4] 金士威, 张中华, 易琼, 等. 磷酸三定酯萃取磷酸动力学研究[J]. 化工时刊, 2005, 19(7): 17-19.  
[5] 周革菲, 张曼平, 黄凯美. 恒界面池法研究 TBP 从盐酸中萃取铁的动力学[J]. 莱阳农学院学报, 2000, 17(3): 199-202.

(下转第 37 页)