

文章编号:1674-2869(2011)02-0034-04

应用恒界面池法研究磷酸三丁酯萃取磷酸的动力学

金士威¹, 易 琼², 张 旭¹, 高 荣¹, 丁一刚¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 湖北大学化学化工学院, 湖北 武汉 430062)

摘 要:采用恒界面池法研究了磷酸三丁酯(TBP)从盐酸法湿法磷酸体系萃取磷酸的动力学. 考察了两相接触面积、搅拌强度、水相中初始磷酸和盐酸浓度等对磷酸萃取速率的影响. 结果表明, 磷酸的初始正向萃取速率随两相界面积、搅拌转速、水相初始磷酸和盐酸浓度的增大而增大. TBP 对磷酸的萃取可能属扩散控制模式. 其萃取动力学方程为 $R_{(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 2.51 \times 10^{-6} C_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}^{0.70} C_{\text{HCl}}^{0.61}$.

关键词:磷酸; 盐酸; 磷酸三丁酯; 萃取动力学; 恒界面池

中图分类号: TQ013.2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.02.009

0 引 言

我国磷矿资源储量非常丰富, 但是超过 90% 为含磷量较低的中低品位矿, 含磷量高的富矿较少. 随着高品位磷矿资源的日益减少, 如何开发利用中低品位磷矿生产磷酸, 已成为我国磷酸工业发展的瓶颈^[1-2]. 20 世纪 60 年代初, 由以色列矿业工程公司 (I. M. I) 开发的 IMI 法磷酸生产工艺^[3-4], 实现了盐酸分解磷矿, 并用有机溶剂萃取净化磷酸, 标志着盐酸法的工业化. 由于 IMI 法既可利用低品位磷矿, 又可利用工业副产的盐酸, 改进了磷酸生产工艺, 降低了磷酸生产的成本, 因而引起了化学工程师的强烈兴趣. 实现磷酸的萃取分离与净化, 是盐酸分解磷矿制造湿法磷酸工艺的关键所在. 如果能通过反应体系中萃取动力学的研究, 找到影响萃取速率的诸因素, 弄清萃取过程的控制机制, 实现磷酸与盐酸的萃取分离与净化, 将具有重要的实际意义.

溶剂萃取动力学研究的方法主要有: 恒界面池法、单液滴法、两相充分混和法、支撑液膜法、两相短时间接触法和静态池法等, 其中前 3 种最常用^[5-6]. 由于恒界面池法操作方便、仪器制作简单、相界面较易控制, 而成为萃取化学工作者经常采用的研究方法. 在前人研究的基础上, 作者以磷酸三丁酯(TBP)作为磷酸的萃取剂, 模拟工业盐酸分解湖北省某公司磷矿所制湿法磷酸的组成, 采用恒界面池法研究 TBP 萃取分离磷酸和盐酸的

性能以及萃取磷酸的动力学, 建立了相应的萃取速率方程.

1 实验部分

1.1 试剂

磷酸三丁酯(TBP), 分析纯, 中国医药公司北京采购供应站; 磷酸(H_3PO_4)、盐酸(HCl)、氯化钙(CaCl_2): 分析纯, 武汉化学试剂厂. 实验所用其他试剂均为分析纯, 水为自制去离子水.

1.2 分析方法

有机相和水相中磷酸、盐酸的浓度, 用中和滴定双指示剂法测定.

1.3 恒界面池法实验装置和实验方法

恒界面池结构如下所述. 由一段高为 13 cm, 内径为 10 cm, 壁厚为 0.5 cm 的玻璃圆筒构成, 用界面圆环把池分隔成等体积的两室. 两隔室的中间部位, 装有同轴搅拌桨, 搅拌时由搅拌器带动搅拌桨转动. 加入反应物料和取样分析均通过上法兰的开孔进行. 为了能够精确调节和保持恒界面池内两相的温度, 特设置恒温夹套, 连接超级恒温水浴. 实验用恒界面池示意图如图 1 所示.

实验在 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下进行, 根据先前的预备实验, 确定实验所需要的转速. 在实验开始之前, 要先用丙酮清洗恒界面池及内部构件. 通入恒温水控制温度. 加料时, 先从加料口 2 注入已经恒温的粗磷酸, 加料至中间界面环中线位置; 然后再注入已经恒温的纯 TBP 有机相. 然后启动搅拌桨, 同时开始计

收稿日期: 2010-12-07

基金项目: 国家十一五科技支撑计划(2007BAB08B09)

作者简介: 金士威(1972-), 男, 浙江东阳人, 副教授, 博士. 研究方向: 无机盐生产新工艺及绿色化学工艺.

时,让反应进行,每隔一定间隔取样分析. 取样时,从取样口将 2 mL 移液管插入到有机相中间部位,抽取 2 mL 样品液. 实验过程中,通过测定隔板面积、装入物料的体积、分析不同间隔有机相中磷酸、盐酸的浓度等,最终计算磷酸的萃取速率.

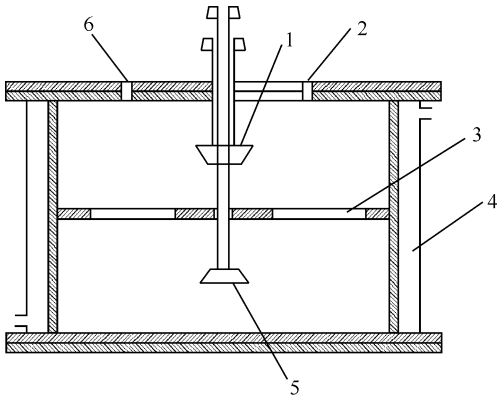


图 1 恒界面池示意图

Fig. 1 The diagram of constant interfacial area stirred cell
注:1. 上搅拌桨;2. 进料口;3. 界面;4. 恒温水夹套;5. 下搅拌桨;
6. 取样口.

1.4 萃取速率的测定和数据处理

萃取速率 R 定义为在单位时间内通过单位界面面积进入有机相的磷酸含量,即:

$$R_{(H_3PO_4)} = \frac{dm_{(H_3PO_4)}}{Adt} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1})$$

因为 $dm_{(H_3PO_4)} = dC_{(H_3PO_4)} \times V$
故

$$R_{(H_3PO_4)} = \frac{VdC_{(H_3PO_4)}}{Adt} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1})$$

式中, $m_{(H_3PO_4)}$ 为有机相中所含 H_3PO_4 的量, mol; t 为两相的接触时间, min.

$C_{(H_3PO_4)}$ 为有机相内 H_3PO_4 的浓度, mol/L; V 为有机相的体积, L; A 为两相的接触面积, cm^2 .

在一定实验条件下,通过控制两相接触时间的长短,从而获得多组 $C_{(H_3PO_4)}$ 和 t 的数据,所得数据经最小线性二乘法处理,可得 $dC_{(H_3PO_4)}/dt$,从而建立萃取速率方程表达式 $R_{(H_3PO_4)}$.

由于恒界面池法试验是在远离萃取平衡的条件下进行的,而且 Homer 等^[6] 已从实验上证实,正向传质的速率远远大于于逆向传质速率,故本实验忽略逆向传质的影响. 在萃取浓度和温度恒定的条件下, TBP 萃取磷酸的速率 R 可表示为:

$$R_{(H_3PO_4)} = kC_{(H_3PO_4)}^a C_{HCl}^b$$

式中, k 为萃取速率常数; $C_{(H_3PO_4)}$ 为水相初始磷酸的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C_{HCl} 为水相初始盐酸浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a, b 均为待定指数.

2 结果与讨论

2.1 搅拌桨转速对萃取速率的影响

本实验选择了四个不同的搅拌桨转速,其结果如图 2 所示.

结果表明,在两相接触面积保持不变的条件下,随着搅拌强度的增大,萃入 TBP 有机相的磷酸的量也增加,即有较大的萃取速率,并且萃取速率随转速的增大,基本呈线性增加. 因此 TBP 萃取磷酸的过程,可能属于扩散控制类型. 而 TBP 对盐酸的萃取,在较低的搅拌强度时,萃入有机相的盐酸的量也增加,即萃取速率增大比较明显,但当搅拌强度增大到一定程度后,搅拌强度对盐酸萃取速率的影响已不显著. 因此 TBP 对盐酸的萃取,在低转速下有可能属于扩散控制模式,而随着转速的继续增大,消除了慢扩散过程的影响,转变为化学反应控制模式. 故在下面进行的实验中,都将搅拌转速控制在 270 r/min.

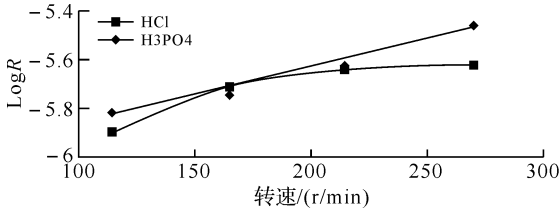


图 2 转速对磷酸和盐酸萃取速率的影响

Fig. 2 Effect of stirring rate on the extraction rate of H_3PO_4 and HCl

2.2 比界面面积对萃取速率的影响

通过更换池内的界面圆环来改变两相接触面积的大小,分别在接触面积为 12.56、41.67、54.75、61.16 cm^2 的条件下进行试验,以 $\log R_{(H_3PO_4)} - A/V$ 和 $\log R_{(HCl)} - A/V$ 作图,结果如图 3 所示. 从图 3 可知,随着比界面面积的增大,磷酸的萃取速率呈线性增加的趋势;而随着比界面面积的增大,盐酸的萃取速率基本不受影响,表明盐酸的萃取速率与比界面面积无关. 显示出磷酸和盐酸在萃取动力学模式上存在一定的差异.

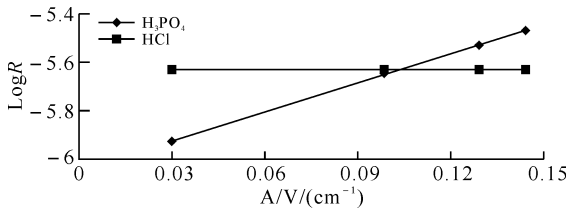


图 3 比界面面积对磷酸和盐酸萃取速率的影响

Fig. 3 Effect of specific interfacial area on the extraction rate of H_3PO_4 and HCl

2.3 水相初始磷酸浓度对萃取速率的影响

在水相 $[\text{H}_3\text{PO}_4]=0.847\ 3\sim 1.777\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围,实验得到水相初始磷酸浓度与萃取速率的关系如图 4 所示.图 4 表明,在所给定的浓度范围,磷酸的萃取速率随着水相初始磷酸浓度的增大而不断增加,其直线的斜率 $a=0.70$.

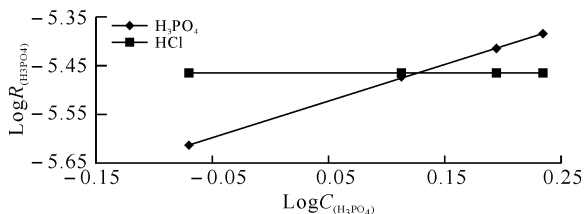


图 4 水相初始磷酸浓度对萃取速率的影响

Fig. 4 Effect of H_3PO_4 concentration in aqueous phase on the extraction rate of H_3PO_4

2.4 水相初始盐酸浓度对萃取速率的影响

在 $[\text{HCl}]=0.644\ 6\sim 1.397\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内,实验测得水相初始盐酸浓度和萃取速率的关系如图 5 所示.根据图 5,在所给定的浓度范围,磷酸的萃取速率随着水相初始盐酸浓度的增大而不断增加,其直线的斜率 $b=0.61$.

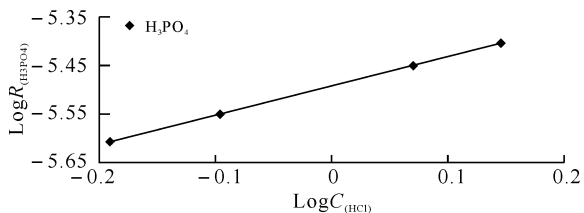


图 5 水相初始盐酸浓度对萃取速率的影响

Fig. 5 Effect of HCl concentration in aqueous phase on the extraction rate of H_3PO_4

由图 4 和图 5 的 a 和 b 值,可以算得,在 $30\ ^\circ\text{C}$ 时,TBP 从所研究的盐酸法湿法磷酸体系中萃取磷酸的动力学方程,为 $R_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}=kC_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}^{0.70}C_{\text{HCl}}^{0.61}$,其相关系数 $R=0.994$.

实验结果表明,在磷酸与盐酸共存体系中,盐酸的存在可以促进 TBP 对磷酸的萃取,从而使磷酸的萃取速率和分配比增加.当 R 的单位为 $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$,磷酸和盐酸浓度单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $30\ ^\circ\text{C}$ 条件下,根据所获实验数据,计算得 TBP 萃取磷酸的速率常数 k 为 2.51×10^{-6} ,萃取磷酸的动力学方程为 $R_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}=2.51\times 10^{-6}C_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}^{0.70}C_{\text{HCl}}^{0.61}$,相对标准偏差为 7.00%.

比较本次恒界面池法与文献[3]与所得的结果,可以发现无论是采用上升液滴法还是采用恒界面池法,TBP 萃取磷酸的过程均属于扩散控制模式.文献[3]得出的萃取速率方程为,通过比较可以发现,两者的反应级数比较一致,但在萃取速

率常数上存在一定的差别.作者认为造成这种差别的原因,可能是由于采用的方法和仪器不同,操作方法不同,从而造成流体力学条件也不同而产生的.但这种差异并不会引起反应级数的较大改变.因此从实验所得结果,结合恒界面池法的优点,可以发现采用恒界面池法研究 TBP 萃取磷酸的动力学过程,可以得到比较可信的结果.

3 结 语

本试验通过模拟盐酸分解湖省省某磷矿所制湿法磷酸的组成,以纯 TBP 为萃取剂,以恒界面池法研究萃取磷酸的动力学.所获结论如下:

a. 随着两相比界面积和搅拌转速的增大,磷酸的萃取速率也随之增大,TBP 萃取磷酸的过程,可能属于扩散控制模式;而盐酸的萃取速率与两相比界面积无关,当搅拌达转速到一定强度时,盐酸的萃取速率也与转速无关,TBP 萃取盐酸的过程,可能属于化学反应控制类型.TBP 萃取磷酸的控制模式,不同于萃取盐酸的过程,存在本质的差别.

b. 磷酸的正向萃取速率,随水相盐酸浓度和初始磷酸的增大而增大,盐酸的存在有利于磷酸的萃取,因而用较高浓度的盐酸分解磷矿,不仅可以提高磷矿的转化率,也有利于湿法磷酸的分离和净化.

c. $30\ ^\circ\text{C}$ 时,TBP 从盐酸法湿法磷酸体系中萃取磷酸的动力学方程为 $R_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}=2.51\times 10^{-6}C_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}^{0.70}C_{\text{HCl}}^{0.61}$.

参考文献:

- [1] 鄢笑非,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.
- [2] 李海延.我国磷矿资源的合理开发利用[J].中国石油和化工,2006(8):20-23.
- [3] 金士威,张中华,易琼,等.磷酸三丁酯萃取磷酸的动力学研究[J].化工时刊,2005,19(7):17-19.
- [4] 欧阳貽德,唐正姣,陈古圣,等.异戊醇从氯化物-磷酸体系中萃取盐酸的动力学[J].化学工程,2008,36(9):1-4.
- [5] 高自立,孙思修,沈静兰.溶剂萃取化学[M].北京:科学出版社,1991.
- [6] Horner D E, Mailen J C, Coggins J R, et al. Interphase transfer kinetics of thorium between nitric acid and tributyl phosphate solutions using the single drop and the lewis cell techniques[J].Ind Eng Chem Fundam,1980,19:287-291.

Studies on extraction kinetics of phosphoric acid by tributyl phosphate using method of constant interfacial area stirred cell

JIN Shi-wei¹, YI Qiong², ZHANG Xu¹, GAO Rong¹, DING Yi-gang¹

(1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
2. Faculty of Chemistry & Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: The extraction kinetics of phosphoric acid in wet-process with hydrochloric acid by tributyl phosphate (TBP) was investigated by using a constant interfacial area stirred cell. The effects of interfacial area between two phases, stirring rate, the initial concentrations of phosphoric acid and hydrochloric acid in aqueous phase on the extraction rate of phosphoric acid were studied. The results showed that the initial forward extraction rate of phosphoric acid increased with the increasing of interfacial area between the two phases, stirring rate, the initial concentrations of phosphoric acid and hydrochloric acid in aqueous phase. The process of phosphoric acid extraction with TBP might be controlled by a diffusion controlling regime. The extraction rate equation of phosphoric acid was established from experimental results as follows: $R_{(H_3PO_4)} = 2.51 \times 10^{-6} C_{(H_3PO_4)}^{0.70} C_{HCl}^{0.61}$.
Key words: phosphoric acid; hydrochloric acid; tributyl phosphate; extraction kinetics; constant interfacial area stirred cell

本文编辑:张瑞



(上接第 16 页)

Research and practice in phosphate beneficiation in Yunnan province

LI Yao-ji

(Yunnan Phosphate Chemical Group, Co., Ltd, Kunming 650600, China)

Abstract: This essay introduced the general situation of the phosphate resource of the company and the ore dressing practice of calcium, silica and mixed phosphate rock based on the operation practice and mining projects under construction.
Key words: Yunnan; phosphate resource; beneficiation practice

本文编辑:陈小平



(上接第 33 页)

Study on phase equilibrium and kinetics of extraction of Wet-process Phosphoric Acid by composite extractant

YUE Wu-yang, DING Yi-gang, LI Pan, YANG Chang-yan, JI Jun

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: With the alcoholic-ester composite extractant as the object, the liquid-liquid equilibrium data of composite extractant-phosphoric acid-water at 25 °C, 101.33 kPa was measured and the triangular phase diagram was given. The extraction kinetics was studied by constant interface pool method and obtained the extraction kinetics equation of extractant of phosphoric acid in the system of sulphuric acid and phosphoric acid at 60 °C. That could provide theory basis for the industrialization of the solvent extraction technique.
Key words: wet-process phosphoric acid; solvent extraction; liquid-liquid equilibrium; kinetics

本文编辑:张瑞