

文章编号:1674-2869(2011)09-0001-05

低温下磷酸的密度和黏度的测定及其关联

王为国^{1,2}, 陈璐², 张岚欣², 王存文^{1,2*}

(1. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074;
2. 武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:分别采用液体比重天平和乌氏黏度计测定了在 248.15~298.15 K 下及质量分数为 0.70~0.85 时的磷酸密度和黏度. 将测定的磷酸密度和黏度分别与温度和质量分数关联得到相应的关联式. 在测定范围内, 用相应的关联式计算磷酸水溶液的密度, 与测定值相比, 最大正相对偏差 0.21%, 最大负相对偏差-0.23%, 平均相对离差 0.068%; 用相应的关联式计算磷酸水溶液的黏度, 与测定值相比, 最大正相对偏差 3.0%, 最大负相对偏差-5.0%, 平均相对离差绝对值 1.83%.

关键词:磷酸; 密度; 黏度; 测定; 关联

中图分类号: TQ126.35 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.09.001

0 引 言

磷酸是一种非常重要的化工产品, 它的用途十分广泛, 是制取各种磷化工产品和高浓度磷肥不可或缺的化工原料, 在无机化工中占有举足轻重的地位, 有和“三酸”齐名之势. 根据纯度的不同, 主要分为工业级、食品级和电子级磷酸. 电子级磷酸广泛运用于大规模集成电路等微电子工业, 因其独特的性能与作用被人们称做“磷酸行业皇冠上的明珠”, 价格昂贵^[2]. 以工业级、食品级磷酸为原料, 采用结晶法(包括冷却结晶法^[3-4]与熔融结晶法^[5-6])制备电子级磷酸是具有良好的工业化前景. 结晶法是通过降温, 增大溶液的过饱和度, 使溶质从溶液中析出的一种提纯操作. 结晶过程与原料的密度与粘度等性相关, 文献[1]给出了 20℃磷酸水溶液的密度与 25℃磷酸水溶液的粘度, 但更低温度下磷酸的密度和黏度未见文献报道. 因此, 本研究测定了低温下, 不同浓度的磷酸的密度与粘度并将其关联成经验公式, 为采用结晶法制备电子级磷酸过程的理论与工业化设计提供参考基础物性数据.

1 试验部分

1.1 试验仪器和试剂

电子天平(精度为 0.1 mg); 电子秒表(精度为 0.01 s); 乌氏黏度计; 超级恒温水浴(温场控制精

度为 0.1 K); PZ-B-5 型液体比重天平(精密密度: 0.001 g/cm³).

高纯磷酸: 高纯磷酸采用分析纯磷酸经多重结晶后的产品, 高纯磷酸中各组分含量见下表 1.

表 1 高纯磷酸中各组分含量

Table 1 Component content in high-purity phosphoric acid

磷酸质	硫酸根含量/ 量分数 (mg·L ⁻¹)	铁离子含量/ (mg·L ⁻¹)	氯离子含量/ (mg·L ⁻¹)	重金属含量/ (mg·L ⁻¹)
0.894 7	0.91	0.25	0.33	0.76

二次蒸馏水: 由纯水(电导率小于 10)经二次蒸馏的高纯水, 电导率小于 0.2 μs·cm⁻¹.

1.2 溶液的配制

用容量瓶称重法配制一定质量分数磷酸, 在配制过程中首先称取所需量的高浓磷酸, 在不接触容量瓶的情况下, 用注射器直接注入达到规定质量分数所需的二次蒸馏水的质量, 摇匀. 再用标准 NaOH 溶液对配制的溶液浓度进行检验.

1.3 密度的测定

将装有一定量磷酸的量筒置入低温恒温池中, 待量筒内磷酸达到规定的温度时, 再用 PZ-B-5 型液体比重天平测量其密度.

1.4 黏度的测定

将装有一定量磷酸的乌式黏度计置入低温恒温池(温场精度为 0.1 K)中, 待量乌式黏度计内磷酸温度与低温恒温池内酒精温度相等时, 测量磷酸流过黏度计毛细管的时间, 每个数据点至少进

收稿日期: 2011-08-29

作者简介: 王为国(1963-), 男, 江苏建湖人, 副教授, 硕士. 研究方向: 分离工程.

* 通信联系人: 王存文, 教授, 博士研究生导师. 研究方向: 催化反应工程, 生物质能源开发与利用, 天然产物提取及分离.

行三次重复试验,液体的黏度由下式进行计算:

$$\frac{\mu}{\mu_0}=\frac{\rho\tau}{\rho_0\tau_0}$$

(1)

式(1)中 μ 、 μ_0 、 ρ 、 ρ_0 和 τ 、 τ_0 分别表示待测液与标准液的黏度(mPa·s)、密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和液体流过黏度计毛细管的时间(s).

2 结果及讨论

2.1 磷酸的密度测量与关联

2.1.1 PZ-B-5 型液体比重天平的可靠性验证

为了验证试验方法和 PZ-B-5 型液体比重天平的可靠性,测定了磷酸在 20℃和常压下的密度,与文献值^[1]的数值进行了比较,其结果见表 2.由表 2 可知,磷酸的密度测量值与文献值符合的较好,说明所用仪器和测定方法可靠.

表 2 20℃时磷酸的密度测量值与文献值比较

Table 2 Comparison of experimental densities of phosphoric acid with literature values at 20℃

质量分数/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.70	0.75	0.80	0.85
测量值/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.526	1.579	1.634	1.690
文献值 ^[1] /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.526	1.579	1.634	1.689

2.2.2 磷酸的密度测量与关联

磷酸在不同浓度和不同温度下的密度测量结果列于表 3.

表 3 磷酸密度的测量值

Table 3 Experimental values of density of phosphoric acid ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

温度(t)/℃	溶液中磷酸质量分数(w)			
	0.70	0.75	0.80	0.85
−25	1.556	1.610	1.666	1.726
−20	1.553	1.608	1.662	1.721
−15	1.548	1.603	1.659	1.717
−10	1.546	1.600	1.655	1.713
−5	1.542	1.595	1.651	1.709
0	1.539	1.592	1.647	1.705
5	1.535	1.588	1.644	1.702
10	1.532	1.585	1.640	1.698
15	1.528	1.582	1.635	1.693
20	1.526	1.579	1.634	1.690
25	1.522	1.575	1.629	1.685
30	1.519	1.572	1.627	1.682

由表 3 中的数据将磷酸密度 $[\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})]$ 与温度($t/^\circ\text{C}$)、质量分数(w)关联得:

$$\rho=0.755\,7+1.116\,7w-(0.599\,5w+0.255\,7)\frac{t}{1\,000}$$

(2)

采用此式计算实验范围内磷酸的密度,与实验值相比,最大正相对偏差 0.21%,最大负相对偏差−0.23%,平均相对离差 0.068%.图 1 为磷酸密度测量值与计算值的比较,由图 1 可见,式(2)

很好表达了磷酸的密度与温度和质量分数之间关系.

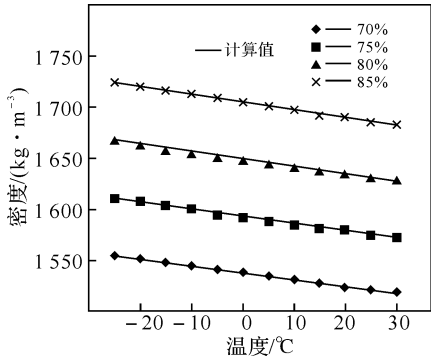


图 1 磷酸密度测量值与计算值比较

Fig 1 Comparison of experimental densities of phosphoric acid with simulation values

2.2 磷酸黏度测量与关联

2.2.1 乌式黏度计的可靠性验证

为了验证试验方法和乌式黏度计可靠性,测定了磷酸在 25℃和常压下的黏度,与文献值^[1]的数值进行了比较,其结果见表 4.由表 4 可知,磷酸黏度的测量值与文献值符合的较好,说明所用仪器和测定方法可靠.

表 4 25℃时磷酸水溶液的黏度测量值与文献值比较

Table 4 Comparison of experimental viscosities of phosphoric acid with literature values at 25℃

质量分数	0.70	0.75	0.80	0.85
测量值/(mPa·s)	13.75	18.06	25.51	38.06
文献值 ^[1] /(mPa·s)	13.57	20.04	24.49	37.10

2.2.2 磷酸黏度测量与关联

磷酸水溶液在不同浓度和不同温度下的黏度测量结果列于表 5.

表 5 磷酸黏度的测量值

Table 5 Experimental values of viscosity of phosphoric acid (mPa·s)

温度(t)/℃	溶液中磷酸质量分数(w)			
	0.70	0.75	0.80	0.85
−25	383.9	501.6	714.4	
−20	224.4	298.7	424.5	631.24
−15	138.1	183.7	261.3	388.35
−10	89.42	118.5	170.7	252.5
−5	60.74	80.66	114.3	171.77
0	43.19	57.52	81.18	121.9
5	32.04	41.95	59.36	88.71
10	24.72	32.48	45.96	68.53
15	19.75	25.95	36.72	54.79
20	16.27	21.47	30.38	45.24
25	13.75	18.06	25.51	38.06

由表 5 中的数据将磷酸的黏度 $[\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})]$ 与温度($t/^\circ\text{C}$)、质量分数(w)关联得:

$$\mu=10\,297(\omega^3-2.020\,1\omega^2+1.375\,\omega-0.311\,4)\exp[8.321\,9(\frac{t}{100})^2-6.579\,6(\frac{t}{100})]\quad(3)$$

采用此式计算实验范围内磷酸的黏度,与实验值相比,最大正相对偏差 3.0%,最大负相对偏差-5.0%,平均相对离差 1.83%。图 3 为磷酸水溶液的密度测量值与计算值比较,由图 2 可见,式(3)很好表达了磷酸的黏度与温度和质量分数之间关系。

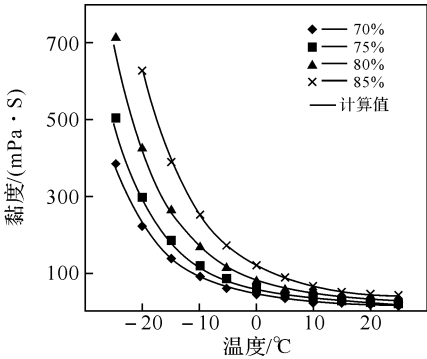


图 2 磷酸黏度测量值与计算值的比较
Fig 2 Comparison of experimental viscosities of phosphoric acid with simulation values

3 结 语

a. 测定了在 248.15~298.15 K 下,质量分

数为 0.70~0.85 时磷酸的密度和黏度。
b. 将磷酸密度测量值与温度、质量分数关联得到式(2),用此式计算磷酸的密度,与测量值相比,最大正相对偏差 0.21%,最大负相对偏差-0.23%,平均相对离差 0.068%。
c. 将磷酸黏度测量值与温度、质量分数关联得到式(3),用此式计算磷酸的黏度,与测量值相比,最大正相对偏差 3.0%,最大负相对偏差-5.0%,平均相对离差 1.83%。

参考文献:

[1] 刘光启,马连湘. 化学化工物性手册·无机卷[M]. 北京:化学工业出版社,2002:3.
[2] 肖立华,曾波. 电子级磷酸的研究进展[J]. 云南化工,2007,34(6):60-63.
[3] 阿尔顿 J,瑞赫玛克 S,伊霖 P,等. 通过磷酸半水合物的结晶制备磷酸的方法:中国,1344226[P]. 2002-04-10.
[4] 李天祥,解田,刘飞,等. 一种电子级磷酸的生产方法:中国,1850590[P]. 2006-10-25.
[5] 刘海岛,尹秋响. 熔融结晶及其耦合技术研究的进展[J]. 化学工业与工程,2004,21(5):367-370.
[6] 朱健. 熔融结晶法生产电子级磷酸:中国,1873900[P]. 2006-10-11.

Determination of densities and viscosities of phosphoric acid at low temperatures and its correlation

WANG Wei - guo ,CHEN Lu ,ZHANG Lan - xin ,WANG Cun - wen

(1. National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Wuhan 430074, China; 2. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: The densities and viscosities of phosphoric acid were measured by using a hydrostatic balance and an Ubbelohde-type capillary viscometer under the temperature rang was from 248.15 K to 298.15 K and the mass fraction range was from 0.70 to 0.85 respectively. The empirical equation for calculating densities of phosphoric acid was obtained by the connections with the temperature and mass fraction, and the average relative deviation is 0.068%. The empirical equations for calculating viscosities of phosphoric acid were obtained by the connections with the temperature and mass fraction, and the average relative deviation was 1.83%.

Key words: phosphoric acid; density; viscosity; determination; correlation

本文编辑:张瑞