

文章编号:1674-2869(2011)11-0007-04

低水溶性萃取剂对湿法磷酸的萃取净化工艺

夏 云,丁一刚*,王 超,李 青,杨昌炎,戴 峻

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,
湖北 武汉 430074)

摘 要:研究了 5 种低水溶性萃取剂(异戊醇、正己醇、异丙醚、TBP 和 MIBK)对湿法磷酸的萃取效果和对阴阳离子的脱除效果,确定选用 TBP 与 MIBK 的复合萃取体系.通过实验得出该萃取体系对湿法磷酸的净化工艺条件为相比 4:1,萃取温度 60 ℃,搅拌速度 300 r/min,搅拌时间 15 min,在该工艺条件下净化的磷酸满足工业磷酸的要求.

关键词:湿法磷酸;净化;低水溶性萃取剂

中图分类号:TQ126.3⁺5

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.11.002

0 引 言

工业磷酸作为重要的基本化工原料,有着广泛的用途^[1].世界上工业磷酸的工业生产方法主要有两大类:热法磷酸、湿法磷酸.热法磷酸虽然纯度高,但是能耗大^[2-3];湿法磷酸成本低,但净化过程杂质的去除困难.国内外工业化湿法磷酸净化技术主要采用溶剂萃取法^[4-8],萃取剂的研究是关键.

1 实验部分

1.1 实验原料

原料湿法磷酸为某湖北化工公司提供的硫酸法湿法磷酸^[9],其中各组分及含量见表 1.

表 1 原料湿法磷酸组成

Table 1 Wet phosphoric acid composition of raw materials

组分	P ₂ O ₅	SO ₄ ²⁻	Fe ³⁺	MgO	F ⁻
质量分数	21.31%	1.35%	0.27%	1.23%	1.41%

药品:磷酸三丁酯(TBP)、甲基异丁基甲酮(MIBK)均为工业级,浓硫酸、盐酸、喹钼柠酮均为分析纯.

1.2 实验仪器

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司),SHZ-D(III)循环水式

真空泵,AL204 精密电子天平,101-1EBS 电热鼓风干燥箱,1 000 mL 分液漏斗,1 000 mL 三口烧瓶.

1.3 实验方法

三口烧瓶中加入湿法磷酸(原料)和萃取剂,体积比为 4:1,三口烧瓶置于水浴中,60 ℃下恒温搅拌,搅拌时间是 15 min,静置至相平衡后分相取样,然后测定两相中物质的质量分数^[9].分配系数的计算方法为:

$$K = X_1 / X_2$$

其中: X_1 为萃取相中物质的质量分数; X_2 为萃余相中物质的质量分数.

1.4 分析方法

P₂O₅ 含量的测定采用喹钼柠酮重量法(仲裁法),SO₄²⁻ 和 Fe³⁺ 采用紫外分光光度计的分析方法测定.

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的选择

2.1.1 萃取剂对湿法磷酸的萃取效果 由图 1 可知在反应温度 60 ℃不变的条件下,各个萃取剂对磷酸的分配系数随原料湿法磷酸的质量分数增大而升高. TBP 对不同质量分数的湿法磷酸的分配系数最大,其次是异戊醇和正己醇,分配系数最

收稿日期:2011-10-08

基金项目:国家科技支撑计划课题资助(2007BAB08B09);湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室开放基金资助(2009WKDM05)

作者简介:夏 云(1986-),男,湖北武汉人,硕士研究生.研究方向:化学工程与工艺.

指导老师:丁一刚,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:反应器及反应过程强化、磷化工及分离技术、化工新产品开发.*通信联系人

小的是 MIBK 和异丙醚。这是由于 TBP 作为含磷的中性萃取剂,通过 $P=O$ 键的氧原子和磷酸分子中的氢原子配位形成氢键^[10],形成的中性萃合物更有利于萃取湿法磷酸^[11]。而异戊醇和正己醇都是极性萃取剂,通过水分子与它们作用,增大了萃合物溶解度,使水化层溶剂化的作用增大,增强了萃取剂的萃取能力^[9]。

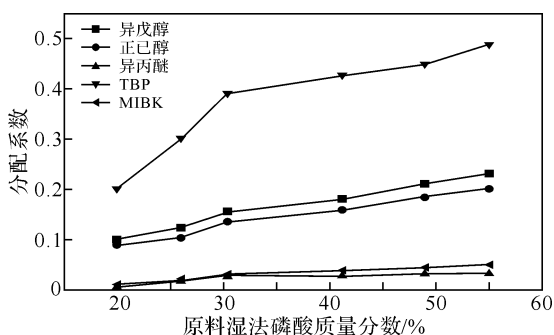


图 1 萃取剂对磷酸的分配系数的影响

Fig. 1 Extractant on the distribution coefficient of phosphoric acid

2.1.2 萃取剂对阳离子的萃取效果 图 2 表明随着湿法磷酸质量分数的增大所有萃取剂对 Fe^{3+} 离子的分配系数呈上升趋势,其中异戊醇和正己醇对 Fe^{3+} 离子的分配系数较大,而 TBP 和 MIBK 对 Fe^{3+} 离子的分配系数与其他萃取剂比较小。TBP 对金属的萃取是通过 $=P=O$ 键氧原子与中性无机物分子中的金属原子配位以产生难溶于水的配合物,而在湿法磷酸溶液中大量存在的是铁离子络合物^[12-13],因此在萃取的过程中大部分的铁离子依然残留在萃余相里^[9],只有少量的 Fe^{3+} 夹带进入了有机相。

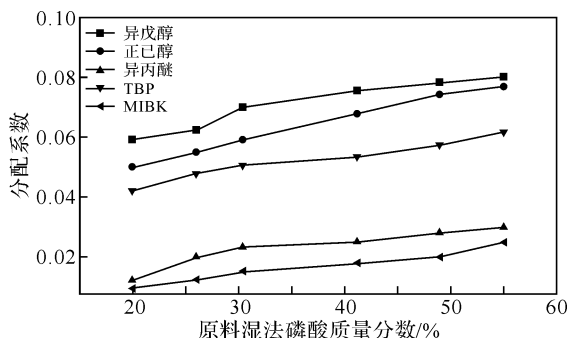


图 2 萃取剂对 Fe^{3+} 的分配系数

Fig. 2 Extractant on the distribution coefficient of Fe^{3+}

2.1.3 萃取剂对阴离子的萃取效果 如图 3 所示为萃取剂与硫酸根离子的分配系数关系,仅异戊醇对硫酸根的分配系数随湿法磷酸质量分数增大有明显的增大,而湿法磷酸质量分数的增大对其它萃取剂的硫酸根分配系数的变化影响不大。图中表明 TBP 和 MIBK 对硫酸根的分配系数

较小,正己醇和异戊醇对硫酸根的分配系数较大。这主要是由于正己醇和异戊醇在萃取过程中电离出的氢离子与萃取的阴离子配合^[14],促进了硫酸根离子的分配系数的提高。

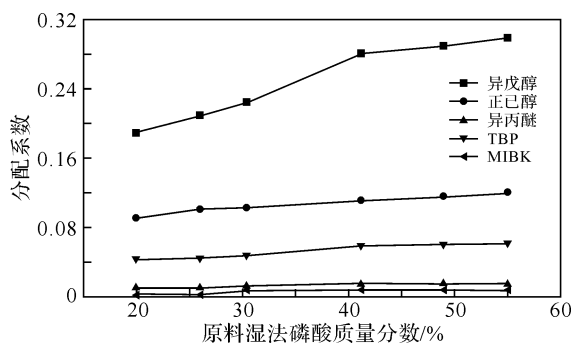


图 3 萃取剂对硫酸根的分配系数

Fig. 3 Extractant on the distribution coefficient of SO_4^{2-}

2.1.4 萃取剂的复配 尽管 TBP 在 5 种萃取剂中的萃取率最高,但是其分相速度却很慢,这严重影响了工业化的实现。因此在 TBP 中加入一定比例的 MIBK 以提高该萃取体系的分相速度, MIBK 不仅粘度小、与 TBP 完全互溶,而且对磷酸有一定的萃取率^[15]。

图 4 显示 TBP 和 MIBK 在不同比例下的萃取体系对湿法磷酸的萃取效果和分相速度,随着 TBP 在萃取体系中含量的升高萃取率也在升高,但是分相速度却在降低。综合考虑,选择 TBP:MIBK=7:3 的比例,在这个体系下不仅可以有 46.29% 的较高湿法磷酸萃取率,而且分相时间明显小于 TBP 含量更大的萃取体系^[10]。

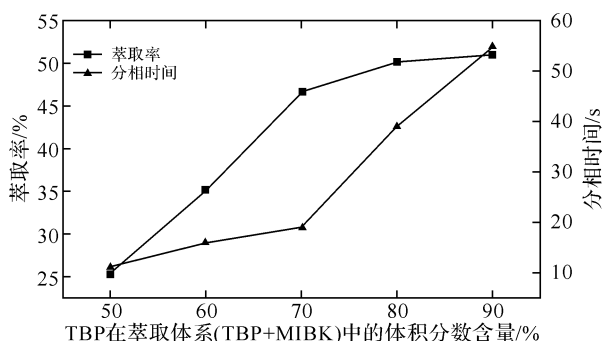


图 4 不同含量的 TBP 对湿法磷酸的萃取效果

Fig. 4 Different amounts of TBP on the extraction efficiency of WPA

2.2 低水溶性萃取剂萃取工艺

2.2.1 萃取相比对萃取效果的影响^[16] 图 5 表明萃取相比越大,湿法磷酸的萃取率越高。由于增加萃取剂的相比时,能使萃取平衡向萃取方向移动,促使磷酸从水相进入有机相,使萃取率得到提高^[17]。萃取相比达 4 时,这种趋势有所减缓,继续增大相比影响到后续单元的分离成本,因此萃

取相比选择为 4 较为适宜。

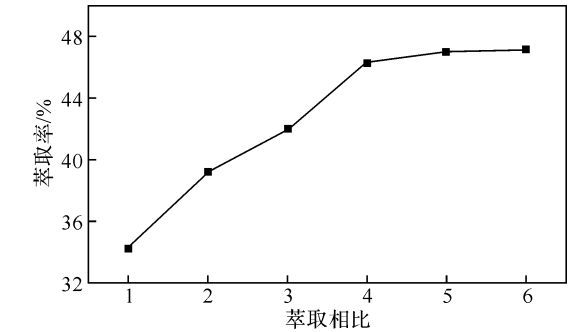


图 5 萃取相对萃取率的影响

Fig. 5 Extractant phase ratio to the impact on the extraction rate

2.2.2 萃取温度对萃取效果的影响 由于萃取过程是一个放热过程,从图 6 中可知随着萃取温度的升高萃取率也随之下降,故为了保证萃取率就要尽量降低萃取温度.由于降低萃取温度使萃取体系的粘度变大,致使萃取动力的消耗增大,因此适宜的萃取温度选择为 60 ℃.

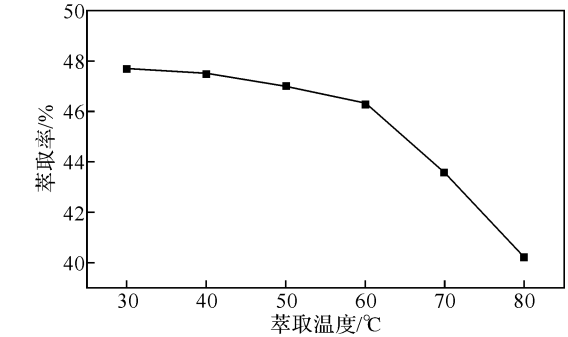


图 6 萃取温度对萃取率的影响

Fig. 6 The impact of temperature on the extraction rate

2.2.3 促进剂对萃取效果的影响^[16] TBP 和 MIBK 的复配在一定程度上提高了分相速度,为进一步提高萃取率,实验引入促进剂 X.在固定萃取相比、萃取温度、搅拌速度和搅拌时间的条件下,研究了该萃取体系在加入不同比例促进剂 X 时的萃取效果.

图 7 说明提高促进剂 X 在原料湿法磷酸中的质量分数,萃取体系(TBP:MIBK=7:3)可以有效提高磷酸的萃取率,但是促进剂 X 本身对于产品来说就是引入的新杂质,因此应在保证较高萃取率的同时

控制促进剂 X 的用量.由图 7 可知质量分数为 1.5%时的促进剂 X 对综合萃取效果最好.

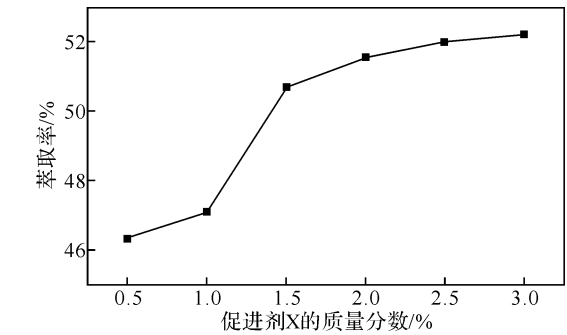


图 7 不同质量分数的促进剂对湿法磷酸萃取率的不同提高效果

Fig. 7 Different mass fraction of enhancers on WPA to improve the effect of different extraction rates

2.2.4 湿法磷酸净化工艺萃取结果 本实验在上述工艺条件下,使用 TBP 和 MIBK 复合萃取体系对原料湿法磷酸进行了四级萃取,并进行了多次平行实验,萃取率都保持在 85%以上.向有机相中加入磷酸溶液进行酸洗,再使用去离子水进行三次水洗反萃.水洗反萃的磷酸回收率在 90%以上,Fe³⁺ 的去除率在 99%以上,SO₄²⁻ 的去除率在 85%以上.

3 结 语

a. 通过对异戊醇、正己醇、异丙醚、TBP 和 MIBK 5 种低水溶性萃取剂进行筛选,表明 TBP 对磷酸的萃取效果最好,且 TBP 和 MIBK 对阴、阳离子的脱除有较好的选择性.

b. TBP 和 MIBK 复合萃取剂的体积比为 TBP:MIBK=7:3 时比较合适.适宜的工艺条件为:相比 4:1,萃取温度 60 ℃,搅拌速度 300 r/min,搅拌时间 15 min,促进剂 X 用量为湿法磷酸质量分数的 1.5%.

c. 在适宜的工艺条件下并辅以促进剂 X,TBP 和 MIBK 复合萃取剂对湿法磷酸的四级萃取率为 85%以上,水洗反萃的磷酸回收率在 90%以上,Fe³⁺ 的去除率在 99%以上,SO₄²⁻ 的去除率在 85%以上.

参考文献:

[1] 彭想军. 磁场作用下工业级磷酸中砷电沉积工艺研究[D]. 武汉: 武汉工程大学化工与制药学院, 2009: 2.

[2] 黄伟九. 溶剂沉淀法净化湿法磷酸技术的现状与进展[J]. 化工进展, 1997(6): 39-43.

[3] 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: 18.

[4] 钟本和, 李军, 张萃微, 等. 湿法磷酸净化试验研究[J]. 化学工程, 2006, 34(5): 76-78.

[5] 黄美英, 钟本, 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): 4-6.

[6] 钟本和, 李军, 陈亮. 溶剂萃取法净化湿法磷酸新工艺[J]. 现代化工, 2005, 25(3): 48-50.

[7] Lembrikov V M, Volkova L V, Lobova M V, et al. Interaction of tri-2n-2butyl phosphate, water and phosphoric acid in purification of wet process phosphoric acid [J]. Russian journal of applied chemistry, 2004, 77: 1606-1608.

[8] 钟本和, 陈亮, 李军. 溶剂萃取法净化湿法磷酸开发现状[J]. 中国无机盐, 2005(12): 9-11.

[9] 李鑫, 丁一刚, 杨昌炎, 等. 萃取剂在湿法磷酸净化中的选择性研究[J]. 化工矿物与加工, 2010(3): 6-7.

[10] 郭昌明, 黎铨海, 钱军平, 等. 利用磷酸三丁酯在硫酸-磷酸体系中萃取净化低浓度湿法磷酸工艺的研究[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(5): 11-13.

[11] 骆广生, 刘舜华, 孙永, 等. 磷酸的溶剂萃取法净化[J]. 过程工程学报, 2001, 1(2): 211-213.

[12] Shlewit H, Alibmhim M, Aoudi A. Solvent extraction of phosphoric acid using TBP/DIPE in kerosene [J]. Solvent Extraction Research and Development, 2004(11): 11-20.

[13] 李以圭, 李洲, 费维扬. 液-液萃取过程和设备[M]. 北京: 原子能出版社, 1980.

[14] 龚海燕, 李军. 杂质对萃取过程的影响[J]. 磷肥与复肥, 2005, 20(5): 11-13.

[15] Hannachi A, Habaili D, Chtara C, et al. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures[J]. Separation and Purification Technology, 2007(55): 212-216.

[16] 乐武阳. 复合萃取剂萃取净化低浓度湿法磷酸工艺研究[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(1): 67-69.

[17] 文彦龙, 钟宏, 王帅, 等. 酯交换法合成椰子油甲酯[J]. 河南化工, 2011(28): 30-32.

Low-water-soluble extractant for extraction of WPA purification process

XIA Yun ,DING Yi-gang ,WANG Chao ,LI Qing ,YANG Chang-yan ,JI Jun

(Key Lab for Green Chemical Process of Ministry of Education,
Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: It were researched extraction efficiency of the wet-process phosphoric acid (WPA), and selectivities of the iron ion and the sulfate ion of five kinds of low water-soluble extractant(isoamyl alcohol, hexanol, isopropyl ether, TBP and MIBK). It were determined to select TBP and MIBK for the Complex extraction system. By experiments, it were determined WPA purification processing conditions that was phase ratio 4:1, extraction temperature 60 ℃, stirring speed 300 r/min and mixing time 15 minutes for the extraction system. Under the conditions, the products which were extracted from WPA meet the quality requirements of Phosphoric acid purification.

Key words: the wet-process phosphoric acid (WPA); purification; low water-soluble extractant
本文编辑: 张 瑞