

邻苯二甲酸脱除湿法磷酸中金属离子的实验研究

陈以明¹, 柳 潇², 郝易潇³, 丁一刚², 龙秉文^{2*}

(1.湖北大峪口化工有限责任公司,湖北 钟祥 431910;

2.磷资源开发利用教育部工程研究中心,武汉工程大学,湖北 武汉 430205;

3.中国五环工程有限公司,湖北 武汉 430223)

摘要:湿法磷酸中铁、铝、镁等金属杂质对其下游磷化学品的生产具有极其不利的影 响,采用合适的沉淀剂对湿法磷酸进行预处理可简单有效地脱除其中大部分金属杂质。以邻苯二甲酸为沉淀剂对湖北某企业浓缩湿法磷酸进行净化除杂,考察了邻苯二甲酸用量、反应时间和搅拌速率对各杂质离子去除效率的影响。结果表明,当邻苯二甲酸用量为理论值的 1.5 倍、搅拌线速度为 0.2 m/s、常温反应 40 min 时,湿法磷酸中 Fe³⁺、Mg²⁺、Al³⁺ 和 Ca²⁺ 的脱除率分别达到了 68.94%、55.18%、53.02% 和 46.9%,反应后磷酸中 P₂O₅ 质量分数仅下降了 2.5%,展现出较好的应用前景。

关键词:湿法磷酸;金属离子;净化;邻苯二甲酸

中图分类号:TQ126.35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)11-0164-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.034

Experimental study on removal of metal impurities from wet-process phosphoric acid by *o*-phthalic acid

CHEN Yi-ming¹, LIU Xiao², HAO Yi-xiao³, DING Yi-gang², LONG Bing-wen^{2*}

(1.Hubei Dayukou Chemical Co., Ltd., Zhongxiang 431910, China; 2.Engineering Research Center of Phosphorus Resources Development and Utilization of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 3.Wuhuan Engineering Co.,Ltd., Wuhan 430223, China)

Abstract: Metal impurities in wet-process phosphoric acid, such as iron, aluminum and magnesium, have significantly negative impacts on production of phosphoric acid-derived chemicals, most of which can be effectively removed by using suitable precipitants in pretreatment. In this contribution, *o*-phthalic acid is utilized as precipitant to purify the concentrated wet-process phosphoric acid produced in a plant in Hubei province, China. The influences of the addition amount of *o*-phthalic acid, reaction time and stirring speed on the removal rate of metal impurities are investigated experimentally. It is shown by the results that the removal rates of Fe³⁺, Mg²⁺, Al³⁺ and Ca²⁺ reach 68.94%, 55.18%, 53.02% and 46.9%, respectively and the concentration of phosphorus pentoxide in the purified phosphoric acid decreases by only 2.5% when the addition amount of *o*-phthalic acid is 1.5 times the theoretical one, stirring linear velocity is 0.2 m·s⁻¹ and the reaction lasts for 40 minutes at room temperature. The results indicate a good practical prospect.

Key words: wet-process phosphoric acid; metal impurities; purification; *o*-phthalic acid

磷酸是生产大宗磷肥和各种磷酸盐的主要中间原料,目前主要有湿法和热法 2 种制备工艺,另外还有少量的窑法制备工艺^[1-3]。其中以硫酸分解磷矿为代表的湿法工艺具有工艺成熟、条件温和、能耗污染相对较低、磷收率较高的优点,已成为未来磷酸生产发展的主流工艺,将逐步取代高耗能的热法工艺^[1]。然而,湿法磷酸工艺也有自身的局限性,如矿石品位要求高、生产磷酸浓度低、副产大量磷石膏等,更为重要的是磷矿中的铁、铝、镁等各种杂质在湿法酸分解矿石过程中会有 30% 以上进入液相,导

致液相黏度增大、五氧化二磷转化率降低和产品磷酸中杂质含量高,如不进一步净化只能生产低端肥料产品,无法直接生产工业级、饲料级和食品级磷酸盐产品^[3]。表 1 总结了湿法磷酸中共存的主要杂质类型。根据磷矿的产地、品位和生产工艺的不同,各金属杂质在湿法产品磷酸中的含量也不同^[4]。目前随着国内湿法磷酸净化技术的不断进步,整体产能产量也不断增长,但与发达国家相比,整体生产技术还相对较弱,高端产品仍依靠进口^[5]。湿法磷酸的净化方法主要分为溶剂萃取法、化学沉淀法、离子

收稿日期:2020-12-21;修回日期:2021-09-03

基金项目:湖北省重大技术创新专项(2016ACA179)

作者简介:陈以明(1972-),男,学士,工程师,主要从事湿法磷酸生产与技术研发,dyk.cym@163.com;龙秉文(1978-),男,博士,教授,研究方向为磷化工,通讯联系人,Bingwen_long@163.com。

交换和电渗析等,其中溶剂萃取法和化学沉淀法已经实现了工业化应用^[6]。溶剂萃取法具有净化率和选择性高的优点,可用于制备工业级甚至食品级磷酸,但流程较复杂、投资较高^[7]。化学沉淀法简单易行、成本较低,常用于湿法磷酸深加工前的预处理净化^[8]。

表1 湿法磷酸中的主要杂质类型

| 溶解性杂质 | |
|---|--|
| 阳离子型杂质 | 阴离子型杂质 |
| Mg ²⁺ 、Al ³⁺ 、Fe ³⁺ 、Ca ²⁺ 、Pb ²⁺ 、As ³⁺ 、K ⁺ 、Na ⁺ 等 | SO ₄ ²⁻ 、F ⁻ 、Cl ⁻ 等 |
| 非溶解性杂质 | |
| 晶体型杂质 | 胶体型杂质 |
| 未分解的磷矿和脉石矿、硫酸盐、氟化物以及氟硅酸盐等 | SiO ₂ ·nH ₂ O、铁铝钾的酸性磷酸盐、铁钠的酸性磷酸盐等 |

化学沉淀法通过向湿法磷酸添加一定量的沉淀剂,与其中的金属离子反应生产难溶于磷酸的弱碱性或中性盐,而金属离子从液相的沉淀又会促进以络合离子形式存在的金属离子的进一步解离,从而达到大量脱除金属杂质离子的目的,目前已经成为湿法磷酸在深度净化前的必要环节,其中合适的沉淀剂是该方法的核心^[9]。McCullough等^[10]以甲醇和氨为沉淀剂净化湿法磷酸,实现了铁、铝的去除率达90%,镁的去除率达70%。岳海荣等^[11]以硝酸铵和氢氟酸为沉淀剂,通过在湿法磷酸中生成一种镁铝络合物使Mg的脱除率达到83%。路超等^[12]采用草酸钾和助沉淀剂碳酸钠去除湿法磷酸中的铁、铝离子,净化率分别达到47.51%和9.30%。柳潇等^[12]以十二烷基苯磺酸钠作为除杂剂对湿法磷酸进行除杂也取得了一定的净化效果。

邻苯二甲酸是一种价格低廉的固体芳香酸,在磷酸中具有较高的溶解度^[13],其分子中的2个羧基能有效地与湿法磷酸中金属离子形成难溶于磷酸的盐,是一种具有潜在应用价值的湿法磷酸化学沉淀剂。笔者研究了以邻苯二甲酸为沉淀剂脱除湿法磷酸金属杂质离子的性能,考察了主要操作参数对各种金属离子脱除效果的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验材料

沉淀剂邻苯二甲酸及湿法磷酸成分分析测试所需要的试剂、指示剂均为分析纯,国药集团化学试剂

有限公司提供,实验中没有进行进一步处理;实验所采用的湿法磷酸取自湖北某磷化工企业二水法生产的浓缩磷酸,其组成分析数据(均进行了3次平行测试)如表2所示。

表2 实验用湿法磷酸的组成分析

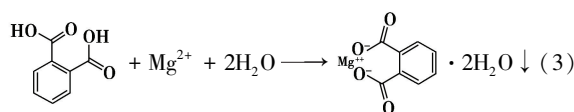
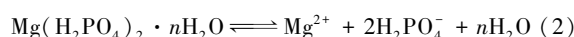
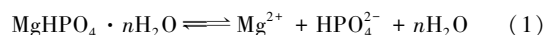
| 指标 | 组成成分 | | | | | | |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|
| | P ₂ O ₅ | SO ₄ ²⁻ | F ⁻ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | CaO |
| 质量分数/% | 44.44 | 1.62 | 0.77 | 0.68 | 1.53 | 1.72 | 0.41 |
| 标准差/% | 0.907 | 0.016 | 0.072 | 0.086 | 0.144 | 0.171 | 0.033 |

1.2 分析检测

湿法磷酸中磷、铁、铝、镁、钙、氟的含量测试遵照国标 GB/T 1871—1995 执行。P₂O₅ 含量测定采用喹钼柠酮沉淀法;MgO 含量测定采用 EDTA 络合滴定法;Fe₂O₃ 含量测定采用磷酸铁沉淀和 EDTA 络合滴定法;Al₂O₃ 含量测定采用偏铝酸盐 EDTA 络合滴定法;CaO 含量测定采用草酸钙沉淀和 EDTA 络合滴定法;SO₄²⁻ 含量测定采用硫酸钡沉淀重量法;F⁻ 含量测定采用氟离子选择电极法。

1.3 湿法磷酸净化实验

将约 100 g 湿法磷酸原料置于带有转速调控搅拌器的玻璃反应釜中,加入一定量的固体邻苯二甲酸沉淀剂,在常温下反应一定时间后,过滤掉反应生成的不溶物邻苯二甲酸盐,得到净化后的磷酸清液。以镁离子为例,其反应过程为^[14]:



根据表2中各金属离子在湿法磷酸中的质量分数,可计算出每100g湿法磷酸完全沉淀所有金属离子所需邻苯二甲酸的理论用量为1.77g。称量反应前后磷酸的质量并按国标 GB/T 1871—1995 中所述的方法测试磷酸中各金属离子含量。各金属杂质离子的去除率计算式为:

$$RR_i = [(wt_{i,0}m_0 - wt_{i,1}m_1)/(wt_{i,0}m_0)] \times 100\% \quad (4)$$

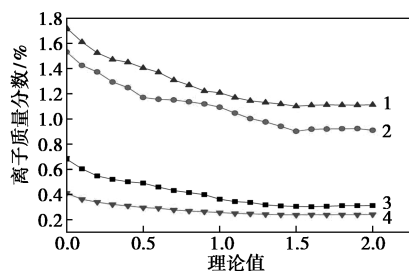
式中:RR_i、wt_i分别为金属离子*i*的去除率和在湿法磷酸中的质量分数;*m*为湿法磷酸的质量,而下表0和1分别代表化学反应前后。

由于工业上湿法磷酸化学沉淀预处理一般是在常温下进行,因此本研究重点考察邻苯二甲酸用量、反应时间和搅拌速率对各杂质离子的去除率的影响,并寻找适宜的操作条件。

2 结果与讨论

2.1 邻苯二甲酸用量的影响

沉淀剂邻苯二甲酸的用量是对各离子脱除效果影响最大的参数,因此首先考察了在室温、搅拌速率为 300 r/min、反应时间为 30 min 的条件下,邻苯二甲酸的用量(以邻苯二甲酸理论添加量为基准,不同添加倍数)对各离子脱除效果的影响,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,邻苯二甲酸对镁、铝、铁、钙各金属离子均有明显的脱除效果。随着邻苯二甲酸用量增加,净化后磷酸中的金属杂质离子质量分数逐渐下降,但受到反应平衡的限制,离子质量分数下降速率也显著降低。其中 Ca^{2+} 由于初始质量浓度最低,邻苯二甲酸钙在液相中的溶解度也最低,在邻苯二甲酸用量达到理论用量时,其在湿法磷酸中的浓度已接近平衡,无法进一步降低,而 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 质量分数仍有较大降低空间。当邻苯二甲酸用量达到理论用量 1.5 倍时,大部分金属离子已经以邻苯二甲酸盐形式沉淀出来,受到溶解平衡的限制,进一步增加邻苯二甲酸用量,各金属离子的质量分数已经没有明显降低,因此选择邻苯二甲酸添加量为理论用量的 1.5 倍较为适宜,而根据式(4)计算的各离子的去除率顺序为 $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+}$ 。



1— Mg^{2+} (以 MgO 计,下同);2— Al^{3+} (以 Al_2O_3 计,下同);
3— Fe^{3+} (以 Fe_2O_3 计,下同);4— Ca^{2+} (以 CaO 计,下同)

图 1 添加不同邻苯二甲酸量反应后湿法磷酸中各离子的质量分数

2.2 搅拌强度的影响

由于原料湿法磷酸的浓度较高,因此溶液的黏度也比较高,而邻苯二甲酸的加入会进一步增加反应体系的黏度,因而控制搅拌强度强化反应传质也十分重要。控制邻苯二甲酸为理论用量 1.5 倍,在室温下反应 30 min,搅拌器直径 2.5 cm,考察搅拌强度对各离子脱除效果的影响,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,搅拌转速的提高可以有效提高固液传质速率和分离效率,从而提高单位时间内各

金属离子的脱除效果,尤其是对溶液黏度影响较大的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 。400 r/min 是一个较为适宜搅拌转速,经过反应分离,各金属离子在湿法磷酸中的质量分数已经达到较低的水平,进一步提高搅拌转速已没有明显脱除增强效果,反而会增加操作能耗。搅拌强度与搅拌转速和所使用搅拌器的直径均有关,进一步根据搅拌器的直径可计算出此时搅拌器线速度为 0.17 m/s,该值可作为搅拌器放大设计的参考参数^[15]。

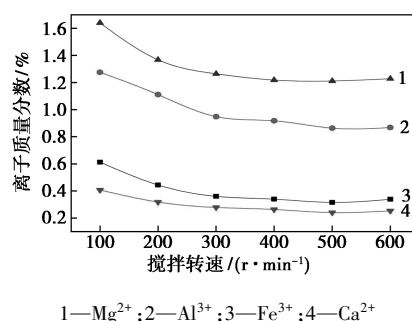


图 2 在不同搅拌转速反应后湿法磷酸中各离子的质量分数

2.3 反应时间的影响

在确定了适宜的邻苯二甲酸的用量和搅拌强度之后,进一步考察反应时间对各离子脱除效果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看到,图 3 展示了与图 2 非常类似的规律,这主要是因为搅拌强度和反应时间是关联度非常高的 2 个操作参数^[15]。然而,在 400 r/min 的转速下 30 min 的反应时间对于所有离子的脱除都还不够充分,而继续延长 10 min 反应,可以进一步降低各杂质离子的质量分数,尤其是对 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} ,而反应时间延长至 60 min 所得的磷酸中金属杂质离子质量分数与 40 min 相比并没有明显的降低。因此在 400 r/min 的转速下较适宜的反应时间为 40 min。

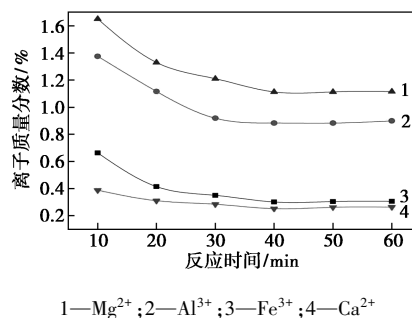


图 3 采用不同反应时间后的湿法磷酸中各离子的质量分数

2.4 验证实验

在单因素研究的基础上,对邻苯二甲酸用量为

理论值的1.5倍、搅拌线速度为0.2 m/s时,常温下反应40 min的优化反应条件进行实验验证。结果表明,在该条件下,湿法磷酸中 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 的脱除率分别达到68.94%、55.18%、53.02%和46.9%,结果甚至优于最近杨雄^[16]报道的乙基己基磷酸单-2-乙基己酯萃取剂对湿法磷酸中 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 离子当磷酸与萃取剂体积比1:3条件下的单级萃取效果。同时经过测量反应前后的磷酸浓度发现, P_2O_5 质量分数仅下降了2.51%,这主要是因为小试实验中高黏度体系固液分离效率不太高,邻苯二甲酸盐沉淀中有部分磷酸夹带所致,而在工业装置中可通过高效固液分离装置进一步降低磷酸损失^[17]。

3 结论

以邻苯二甲酸为沉淀剂,对湖北某企业浓缩湿法磷酸进行净化除杂实验,当邻苯二甲酸用量为理论值的1.5倍、搅拌线速度为0.2 m/s时,常温下反应40 min,湿法磷酸中 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 的脱除率分别达到了68.94%、55.18%、53.02%和46.9%,优于单级萃取操作的净化效果,同时磷损失较低。邻苯二甲酸价格低廉、用量少,同时该方法操作简单、条件温和,可为湿法磷酸的进一步深度净化奠定了良好的基础,因而具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] 杨培发,陈军民,陈志华.我国湿法磷酸生产技术对比[J].磷肥与复肥,2020,35(1):24-26.
- [2] 杨亚斌.热法磷酸生产技术和趋势[J].云南化工,2019,16(11):32-35.
- [3] 孙国超,李燕凤,袁圣娟.窑法磷酸工业生产评述[J].化肥工业,2019,47(3):10-15.
- [4] 王举亮,胡兴.湿法磷酸用磷矿石主要杂质危害及选别方法[J].化工矿物与加工,2020,49(4):32-33.
- [5] 张俊,韩喜超,潘继斐,等.国内湿法磷酸净化技术的工业化应用[J].磷肥与复肥,2020,35(11):30-31.
- [6] 王智娟,韦昌桃.湿法磷酸净化技术研究进展[J].化工矿物与加工,2019,48(10):50-55.
- [7] 田文航,张才华,陈元辉,等.溶剂萃取法湿法磷酸净化技术应用现状[J].磷肥与复肥,2019,34(3):24-26.
- [8] Kijkowska R,Paulowska K D,Kowalski Z, et al. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite Purification from sulphates, fluorine, and metals [J]. Separation and Purification Technology, 2002, (28):197-205.
- [9] 黄伟九,张俊.溶剂沉淀法净化湿法磷酸技术的现状与进展[J].化工进展,1997,16(6):39-43.
- [10] McCullough J F, Frederick L L. Purification of phosphoric acid with methanol and ammonia [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1981, 29(3):665-668.
- [11] 岳海荣,应建康.络合沉淀法脱除湿法磷酸中铝镁杂质的统计分析[J].无机盐工业,2009,41(6):51-53.
- [12] 柳潇,丁一刚,邓伏礼,等.十二烷基苯磺酸钠净化湿法磷酸的工艺研究[J].山东化工,2018,47(6):6-7.
- [13] Long B. Aqueous solubility calculation of aromatic acids within wide temperature range using a modified regular solution model [J]. Monatshefte Fur Chemie, 2011, 142:453-461.
- [14] Jing Y, Liu D. Extraction of magnesium from phosphoric acid using dinonylnaphthalene sulfonic acid [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010, 88(5/6):712-717.
- [15] 张和照.液体搅拌的放大[J].化学工程,2004,48(6):38-43.
- [16] 杨雄.萃取法脱除湿法磷酸中金属阳离子的研究[J].磷肥与复肥,2019,34(6):31-32.
- [17] 吴有丽,陈彬,王绍江,等.湿法磷酸新型过滤净化技术研究及应用[J].硫磷设计与粉体工程,2018,158(2):11-14. ■

美利肯公司收购 Encapsys

美利肯公司(简称“美利肯”)日前正式收购了赛普拉斯高性能材料集团(简称“赛普拉斯”)旗下的全球微胶囊领导者 Encapsys 有限责任公司(简称“Encapsys”)。该项交易于2021年10月18日正式完成。

Encapsys 总部位于威斯康星州阿普尔顿,是微胶囊技术的领导者。这种技术在微米层面利用均一的聚合物外壳将核心材料包裹起来,从而形成胶囊。微胶囊在各行各业有着广泛的应用,可以通过促进活性成分的有效吸收和准确传递来帮助企业提升产品的可持续性。Encapsys 融入美利肯大家庭后,其日常运营将不会受到任何影响,包括与现有供应商及客户的

关系。

美利肯总裁兼首席执行官 Halsey Cook 表示:“推动可持续发展需要拓宽思路和强有力的合作。我们非常高兴 Encapsys 可以加入美利肯。Encapsys 的专业知识和我们的业务拓展能力相结合,将为我们的客户提供更多可持续发展的创新技术。”

美利肯执行副总裁兼化工业务总裁 Cindy Boiter 补充道:“Encapsys 加入美利肯团队带来的独特之处是创新、科学和技术结合为一体。此次收购加强了我们遍及全球业务的特种化学品组合,有助于为我们所服务的市场和客户提供更及时的可持续解决方案。” (冀磊)