

溶剂萃取法净化湿法磷酸实验研究

杜招鑫*,高有飞,赵远方

(中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心,河南 洛阳 471003)

摘要:以甲基异丁基酮(MIBK)为萃取剂,采用溶剂萃取法净化湿法磷酸。探索了萃取过程中操作温度、操作相比和原料磷酸浓度对萃取效果的影响;考察了洗涤过程中洗涤酸浓度、洗涤酸用量对杂质离子脱除效果的影响;确定了反萃过程中去离子水的用量对磷酸反萃率的影响。分别确定了萃取、洗涤、反萃过程的适宜操作条件。

关键词:萃取;洗涤;反萃;湿法磷酸;甲基异丁基酮

中图分类号:TQ126.35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0283-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.056

Experimental study on purification of wet-process phosphoric acid by solvent extraction

DU Zhao-xin*, GAO You-fei, ZHAO Yuan-fang

(Luoyang R&D Center of Technology, Sinopec Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang 471003, China)

Abstract: Wet-process phosphoric acid (WPA) is purified via solvent extraction method with methyl isobutyl ketone (MIBK) as extractant. The effects of operating temperature, operating ratio and raw phosphoric acid concentration on the extraction efficiency are explored, the effects of the concentration and amount of washing acid on the removal of impurity ions are investigated, and the effect of the amount of deionized water on the stripping rate of phosphoric acid is determined. Suitable operating conditions for extraction, washing and stripping processes are respectively determined.

Key words: extraction; washing; back extraction; wet-process phosphoric acid; methyl isobutyl ketone

磷酸是磷化工产业链中的重要中间产品^[1],其生产方法主要有湿法和热法两种。与热法相比,湿法工艺具有对原料品位要求不高、能耗低、操作简单、生产成本低等优点^[2],非常适合我国磷矿资源品位不高的特质^[3]。湿法磷酸溶液中含有大量杂质离子,如 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等^[4],这些杂质离子的存在会影响磷酸和磷酸盐产品纯度,因此需要进一步净化除杂。

湿法磷酸净化工艺目前以溶剂萃取法为主。溶剂萃取法常用有机溶剂有很多,如脂肪醇、磷酸酯、醚、酮、胺及酰胺等^[5]。陈以明等^[6]以邻苯二甲酸为沉淀剂,对湿法磷酸中的金属离子进行净化除杂,考察了邻苯二甲酸用量、反应时间和交半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,对 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 具有很好的脱除率。杨楠等^[7]采用胺类萃取剂脱除湿法磷酸中的 SO_4^{2-} ,考察了酸浓度、相比(萃取剂与磷酸的体积比)、萃取级数和杂质(Fe^{3+} 和 F^-)对 SO_4^{2-} 萃取率与 P_2O_5 分配系数的影响,结果表明,胺类萃取剂

对 Fe^{3+} 的选择性较差。白洁等^[8]以正丁醇为萃取剂,采用微分散法研究了相比、流量、磷酸质量分数等因素对萃取率的影响,结果表明,萃取率随相比增大而增大,随总流量的增大呈先增大后减小的趋势,随磷酸质量分数的升高而升高。

甲基异丁基酮(MIBK)具有金属选择性好、易回收等特点,在国外已成功应用于湿法磷酸溶剂萃取净化,国内也有相关技术引进^[9],但尚未完全掌握吸收该技术。本文以MIBK为萃取剂,采用烧瓶萃取实验,考察萃取、洗涤和反萃3个过程的工艺条件对湿法磷酸净化效果的影响规律,为工业生产提供基础数据支持。

1 实验方法

1.1 实验原料和仪器

质量分数85%磷酸、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (>99%),工业级,市售;MIBK (>99%),工业级,西陇科学;去离子水,自制; $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$,分析纯,天津大茂;98%硫酸,分析纯,洛阳化学试剂厂。

精密电子天平(TC6K-H);集热式恒温加热磁

收稿日期:2022-03-14;修回日期:2022-04-15

基金项目:溶剂萃取法净化湿法磷酸技术开发(1800340095)

作者简介:杜招鑫(1991-),男,硕士,工程师,研究方向为传质与分离技术,通讯联系人,duzx.segr@sinopec.com。

力搅拌器 (DF-101T); 分液漏斗 (3 000 mL); 三口烧瓶 (2 000 mL); 离子色谱仪 (AQUION); 等离子发射光谱仪 (AVIO 200)。

1.2 实验方法

将试剂配制成粗磷酸, 粗磷酸中各杂质成分含量与工业粗磷酸各杂质成分含量相当^[10], 粗磷酸成分组成见表 1。

表 1 粗磷酸成分组成

组分	H ₃ PO ₄	MgO	Fe ³⁺	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻
质量分数/%	50.02	1.34	0.36	0.13	4.96

研究内容包含萃取实验、洗涤实验和反萃实验 3 部分。

萃取实验:按一定比例称取粗磷酸、去离子水和 MIBK, 放入三口烧瓶, 其中 MIBK 为萃取剂, 粗磷酸和去离子水配制成不同浓度的磷酸为原料酸; 三口烧瓶放入恒温水浴并开启磁力搅拌, 转子转速 600 r/min, 搅拌 20 min, 此时已完成萃取传质, 两相达到萃取平衡; 将混合液体移入分液漏斗分相, 分别对上层富溶剂和下层萃余液进行称重、测量体积, 并取样分析测定 PO₄³⁻ (以 P₂O₅ 计)、SO₄²⁻、Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺ 含量, 计算磷酸萃取率、杂质选择性系数和杂质离子脱除率。

洗涤实验:按一定比例称取磷酸、去离子水配制成不同浓度的磷酸作为洗涤酸, 对萃取实验得到的富溶剂进行洗涤。计算步骤与萃取实验一致。

反萃实验:以去离子水作为反萃剂, 对经洗涤的富溶剂进行反萃。计算步骤与萃取实验一致。

根据物料平衡, 萃余酸中各组分含量通过式 (1)~式 (4) 计算萃取率 (E , %)、分配系数 (D_i)、选择性系数 (K) 和杂质离子脱除率 (Φ , %)。

$$E = (1 - \omega_e/\omega_o) \times 100\% \quad (1)$$

$$D_i = y_i/x_i \quad (2)$$

$$K = D_i/D_j \quad (3)$$

$$\Phi = (1 - \phi_e/\phi_o) \times 100\% \quad (4)$$

式中: ω_e 、 ω_o 分别表示平衡与初始水相中磷酸的质量分数; x_i 、 y_i 分别表示 i 组分在萃余相与萃取相中的浓度, g/mL; D_i 、 D_j 分别表示 i 、 j 两种不同组分的分配系数; ϕ_e 、 ϕ_o 分别表示杂质离子在平衡与初始水相中的质量分数。

实验中, 阴离子 SO₄²⁻、PO₄³⁻ 浓度采用离子色谱仪进行测定, 阳离子 Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺ 浓度采用等离子发射光谱仪进行测定。

2 结果与讨论

2.1 萃取实验

在萃取实验中, 分别研究了原料磷酸浓度、温度和相比 (溶剂相与水相体积之比, 下同) 对萃取净化效果的影响。

2.1.1 原料磷酸浓度对萃取的影响

在相比为 4、温度为 40℃ 的条件下, 磷酸萃取率随原料磷酸浓度的变化规律如图 1 所示。

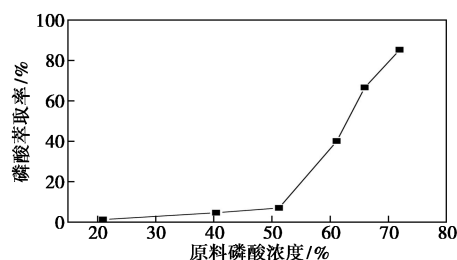


图 1 磷酸萃取率随原料磷酸浓度变化曲线

由图 1 可知, 当原料磷酸浓度 < 50% 时, 磷酸萃取率随原料磷酸浓度的提高而缓慢增长, 但小于 10%; 当原料磷酸浓度 > 50% 时, 磷酸萃取率随原料磷酸浓度的增大而显著提高。提高原料磷酸浓度能有效提高磷酸萃取率, 但同时也导致前期浓缩能耗增加、设备腐蚀严重等问题出现, 给企业盈利能力和安全生产带来不利影响, 基于经济性和生产安全考虑, 原料磷酸浓度一般不超过 72%。综合考虑磷酸萃取率和经济性、安全性, 选择原料磷酸浓度为 72%。

2.1.2 温度对萃取的影响

在相比为 4、原料磷酸浓度为 72% 的条件下, 磷酸萃取率随温度的变化规律如图 2 所示, 杂质离子选择性系数随温度的变化规律如图 3 所示。

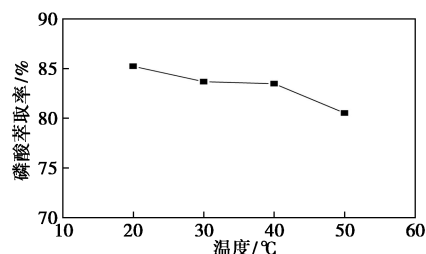


图 2 磷酸萃取率随温度变化规律

由图 2 可知, 随着萃取温度的升高, 磷酸萃取率有所下降, 但降幅小于 5%。由图 3 可知, 杂质离子的选择性系数随温度变化不大, 且选择性系数大小依次为 Mg²⁺ > Al³⁺ > Fe³⁺ > SO₄²⁻。

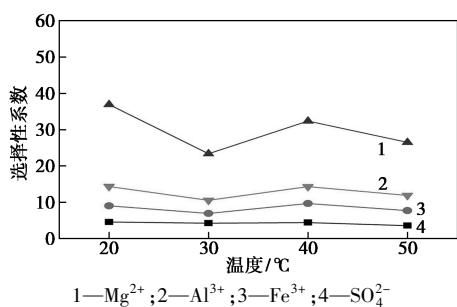


图3 杂质离子选择性系数随温度变化规律

冉瑞泉等^[11]的研究表明,磷酸萃取过程会发生化学反应,即磷酸与溶剂反应生成一种萃合物,其反应为放热过程,萃取温度越低,越有利于萃合物的生成,磷酸的萃取率越高。但温度的降低会使萃取体系黏度增大,导致两相分离速度减慢,分相时间增加。表2为文献[12]报道的磷酸-MIBK体系中,磷酸萃取率和分相时间随温度变化的关系。基于实验研究结果和文献报道,萃取温度确定为40℃。

表2 温度对萃取过程的影响

温度/℃	完全分离时间	萃取率/%
<10	较慢(>10 min)	46.20
10~20	较快(4~5 min)	44.31
20~30	很快(2~3 min)	43.78

2.1.3 相比对萃取的影响

在温度为40℃、原料磷酸浓度为72%的条件下,磷酸萃取率随相比的变化规律如图4所示,杂质离子选择性系数随相比变化规律如图5所示。

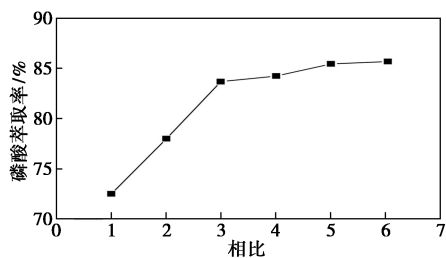


图4 磷酸萃取率随相比变化曲线

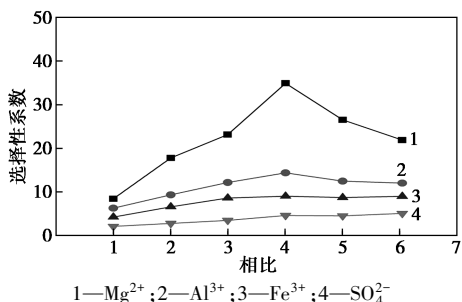


图5 杂质离子选择性系数随相比变化曲线

由图4可知,在相比<3时,随着萃取剂用量的增加,磷酸萃取率提高;当相比 ≥ 3 时,萃取率增速变

缓,继续提高相比对提高磷酸萃取率影响不大。

由图5可知, SO_4^{2-} 的选择性系数随相比的增大而缓慢增大;金属阳离子 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的选择性系数随相比先增大后降低,且相比为4时金属阳离子选择性系数最大。

实验结果表明,萃取过程中,相比越大萃取率越高;同时当相比增大时会导致溶剂相中磷酸浓度降低,从而导致反萃酸的浓度也随之降低,会造成后续提浓工序能耗增加。综合考虑磷酸萃取率、杂质离子选择性系数和后续能耗,确定相比为4。

2.2 洗涤实验

在洗涤实验中,分别研究了洗涤酸浓度和洗涤酸用量对洗涤效果的影响规律。根据萃取实验结果,在温度为40℃时能较快完成两相分离,因此洗涤实验温度也确定为40℃。

2.2.1 洗涤酸浓度对洗涤的影响

在洗涤酸用量为溶剂相体积的15%、温度为40℃的条件下,溶剂相中磷酸浓度(以洗涤前溶剂相中磷酸浓度为基准)随洗涤酸浓度变化规律如图6所示,杂质离子脱除率随洗涤酸浓度变化规律如图7所示。

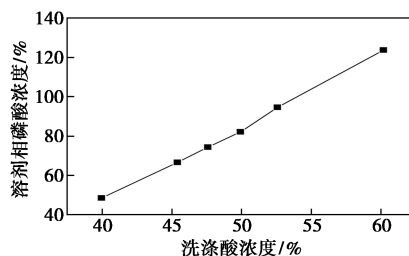


图6 溶剂相磷酸含量随洗涤酸浓度变化曲线

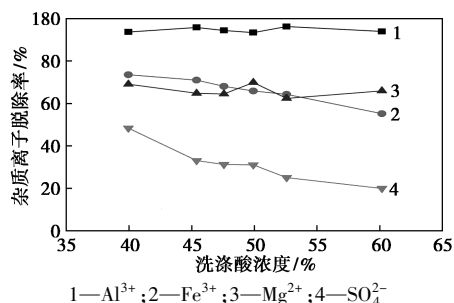


图7 杂质离子脱除率随洗涤酸浓度变化曲线

由图6可知,在洗涤酸浓度约为54%时,磷酸在两相中不发生转移,此时磷酸在溶剂相和洗涤酸两相之间处于分配平衡状态。当洗涤酸浓度<54%时,磷酸从溶剂相转移到水相;当洗涤酸浓度>54%时,磷酸从水相转移到溶剂相。

由图7可知,随着洗涤酸浓度的提高,杂质离子脱除率整体呈下降趋势。其中阳离子脱除效果较

好, Al^{3+} 脱除率超过 90%, 基本不随洗涤酸浓度变化而变化; Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 脱除率在 60%~70% 之间, 随洗涤酸浓度提高而缓慢降低; SO_4^{2-} 在洗涤酸浓度大于 45% 时, 脱除率小于 33%, 且随洗涤酸浓度增加而显著降低。高浓度洗涤酸中的磷酸被萃取至溶剂相中, 会导致洗余酸体积减少, 进而导致洗涤酸洗涤效果降低, 杂质离子脱除率下降。为保证溶剂相磷酸浓度和杂质离子脱除率, 洗涤酸浓度确定为 50%。

2.2.2 洗涤酸用量对洗涤的影响

在洗涤酸浓度为 50%、温度为 40℃ 的条件下, 溶剂相磷酸浓度随洗涤酸用量的变化规律如图 8 所示, 其中洗涤酸用量以洗涤酸体积占溶剂相体积的百分比表示。杂质离子脱除率随洗涤酸用量的变化规律如图 9 所示。

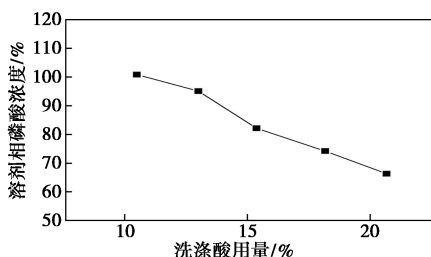


图 8 溶剂相磷酸浓度随洗涤酸用量变化曲线

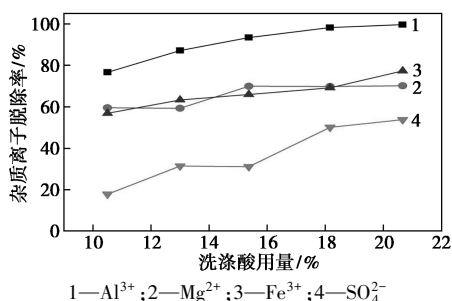


图 9 杂质离子脱除率随洗涤酸用量变化规律

由图 8 可知, 随着洗涤酸用量的增加, 溶剂相中磷酸浓度降低, 即溶剂相中的磷酸转移到洗涤酸中, 这会造成溶剂相磷酸的损失增大, 降低磷酸萃取率。由图 9 可知, 随着洗涤酸用量的增大, 杂质离子脱除率越来越高。综合考虑溶剂相磷酸浓度和杂质离子脱除率, 洗涤酸用量确定为 15%。

2.3 反萃实验

为保证两相分离速度, 反萃温度确定为 40℃。磷酸反萃率随去离子水用量的变化规律如图 10 所示, 去离子水用量以去离子水体积与溶剂相的体积比值表示。

由图 10 可知, 当去离子水用量 < 15% 时, 磷酸反萃率随去离子水用量的增加而迅速增大。当去离子水用量 $\geq 15\%$ 时, 磷酸反萃率 > 98%, 且磷酸反萃率

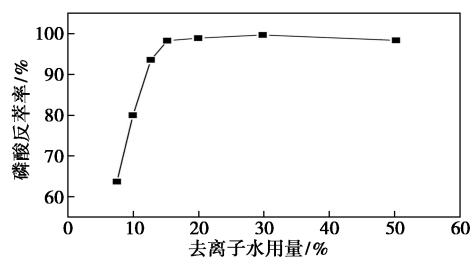


图 10 磷酸反萃率随去离子水用量变化规律

基本不随去离子水用量增加而变化, 此时继续提高去离子水用量不会提高磷酸反萃率, 反而会降低反萃酸中的磷酸浓度, 导致后续浓缩工序能耗增加。因此, 去离子水用量确定为 15%。

3 结论

通过萃取实验、洗涤实验和反萃实验, 得到了原料磷酸浓度、萃取温度、相比以及洗涤酸浓度、洗涤酸用量和去离子水用量对磷酸萃取率、杂质离子脱除率的影响规律, 确定了适宜的操作条件。

(1) 萃取过程中, 在温度为 40℃、相比为 4、原料磷酸浓度为 72% 时磷酸萃取率可达 84% 以上。

(2) 洗涤过程中, 在洗涤酸浓度为 50%、洗涤酸用量为 15% 时, SO_4^{2-} 脱除率在 31% 以上, Mg^{2+} 脱除率在 69% 以上, Fe^{3+} 脱除率在 65% 以上, Al^{3+} 脱除率在 93% 以上。

(3) 反萃过程中, 去离子水用量为 15% 时, 磷酸反萃率可达 98%。

参考文献

- [1] 冉瑞泉, 金央, 刘辉, 等. 溶剂萃取法净化盐酸法湿法磷酸的研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(7): 18-22.
- [2] 梅毅, 樊蕾, 梁雪松, 等. 热法磷酸与湿法工业磷酸的技术经济分析[J]. 无机盐工业, 2011, 43(1): 4-7.
- [3] 马会娟, 杨成, 吴汉军, 等. 高镁磷尾矿循环酸浸制备磷酸二铵试验研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(2): 88-90.
- [4] 钟本和, 陈亮, 李军, 等. 溶剂萃取法净化湿法磷酸的新进展[J]. 化工进展, 2005, 24(6): 596-602.
- [5] 王辛龙, 万先达. 湿法磷酸净化的新进展[J]. 磷肥与复肥, 2001, 16(2): 32-33, 56.
- [6] 陈以明, 柳潇, 郝易潇, 等. 邻苯二甲酸脱除湿法磷酸中金属离子的实验研究[J]. 现代化工, 2021, 41(11): 164-167.
- [7] 杨楠, 李军. 胺类萃取剂萃取湿法磷酸中硫酸根的研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(3): 41-44.
- [8] 白洁, 祝杰, 叶世超, 等. 正丁醇萃取磷酸的实验研究[J]. 现代化工, 2013, 33(10): 91-95.
- [9] 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.
- [10] 黄美英. 溶剂萃取法净化湿法磷酸工艺研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [11] 冉瑞泉, 冯云飞, 颜克春. 溶剂萃取法净化湿法磷酸萃取率的影响因素研究[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(8): 16-17.
- [12] 许悦非. 湿法磷酸净化制取食品级磷酸工艺的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2006. ■