

# 超声波对磷酸三丁酯萃取磷酸过程的影响

金 央, 李 军\*, 邹 达, 翁燕玲, 王 浩

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:** 利用超声波对化工过程的强化作用, 研究了超声波对磷酸三丁酯从盐酸法湿法磷酸中萃取磷酸过程的影响。研究表明, 超声可以提高萃取速率, 超声功率为 300、500、700 W 时的萃取速率分别是常规萃取速率的 6、9、18 倍。考察了磷酸三丁酯在超声作用下的稳定性, 并对超声过后的乳状液进行了离心分离。为了强化两相混合, 提出了一种椭球状超声波管路萃取器。

**关键词:** 超声波; 磷酸三丁酯; 萃取; 磷酸; 乳状液

**中图分类号:** TQ111

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)09-0077-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.09.018

## Effect of ultrasonic treatment on extraction of phosphoric acid with tri-*n*-butyl phosphate

JIN Yang, LI Jun\*, ZOU Da, WENG Yan-ling, WANG Hao

(Department of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The effect of ultrasonic treatment on the extraction of phosphoric acid from the hydrochloric-acid-route phosphoric acid by tri-*n*-butyl phosphate is studied based on the intensifying action of ultrasonic sound in the chemical engineering process. The results show that the ultrasound can improve the extraction rate of phosphoric acid. The ultrasonic extraction rate can be 6, 9 and 18 folds of the conventional ones when the ultrasonic power is 300 W, 500 W and 700 W, respectively. The stability of tri-*n*-butyl phosphate under ultrasound is also examined. Centrifugation is used to separate the emulsion. An axiolitic ultrasonic pipeline extractor is also proposed to strengthen the mixing of two phases.

**Key words:** ultrasound; tri-*n*-butyl phosphate; extraction; phosphoric acid; emulsion

溶剂萃取法净化湿法磷酸技术是磷化工行业的一个重要研究课题。该技术实现了用较低品位磷矿生产工业磷酸, 为精细磷化工产品的生产提供了较为广阔、廉价的原料。目前发达国家如西欧各国大都采用湿法磷酸净化工艺生产磷酸及磷酸盐<sup>[1]</sup>。在中国, 直至 21 世纪初, 四川大学自主开发的磷酸三丁酯溶剂萃取净化湿法磷酸技术才开始工程化。经过 10 余年的发展, 该技术得到了一定的推广和工业化应用, 已建的湿法磷酸净化生产线运行稳定, 用户反馈意见良好<sup>[1-3]</sup>。但在工业化过程中, 该技术采用的关键萃取设备为振动筛板塔或混合澄清槽。此类常规萃取手段萃取速率慢, 物料停留时间长, 导致萃取设备普遍较大, 系统内维持循环的萃取剂总量大等问题。

超声波具有空化效应, 对化工过程能起到强化作用<sup>[4]</sup>。将超声波应用于溶剂萃取, 具有效率高、速度快等优点。此外, 超声萃取不会改变萃取剂和萃取对象的化学结构。然而关于超声波用于溶剂萃取的研究并不多。Pesic 等曾将超声波应用于 Kelex 100 溶剂萃取镓体系, 发现超声波能显著提高萃取速率(最大可达 15 倍)<sup>[5]</sup>。他们还研究了超声波对

镍萃取过程的强化作用。结果表明, 超声波存在时, 萃取速率提高了 4~7 倍<sup>[6]</sup>。

笔者利用超声波对萃取过程的强化作用, 研究超声波对 TBP 从盐酸法湿法磷酸中萃取 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 过程的影响, 对超声过后的乳状液进行了离心分离, 并初步探讨了超声萃取装置工业应用的可能性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

TBP 由四川中萃化工有限公司提供, 纯度 ≥98.5%。

### 1.2 实验过程

某盐酸法湿法磷酸在用 TBP 萃取之前, 用活性炭除去该盐酸法湿法磷酸中的有机物质, 以免在萃取过程中产生界面脏物, 影响萃取。处理过后的盐酸法湿法磷酸成分如表 1 所示。

表 1 盐酸法湿法磷酸组成

表 1 盐酸法湿法磷酸组成							%
$w(\text{H}_3\text{PO}_4)$	$w(\text{F}^-)$	$w(\text{Cl}^-)$	$w(\text{Ca}^{2+})$	$w(\text{Fe}^{3+})$	$w(\text{Mg}^{2+})$	$w(\text{Al}^{3+})$	
10.77	0.86	16.39	8.94	0.073	0.082	0.056	

#### 1.2.1 常规萃取

将 TBP (25 mL) 与磷酸溶液 (25 mL) 放入烧杯

收稿日期: 2015-02-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21306116), 四川大学“大学生创新创业训练计划”资助项目(20140641)

作者简介: 金央(1984-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为萃取分离技术, 02885460936, jinyangyoung@126.com; 李军(1966-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为萃取分离技术, 通讯联系人, 02885460936, lijun@scu.edu.cn。

中,在 25℃ 下恒温 30 min,开启搅拌器(S321 型,上海梅颖浦仪器有限公司生产)使两相混合。搅拌结束后静置,待两相分层清晰,分离萃取有机相和萃余相,分别称重,进行分析。

### 1.2.2 超声萃取

实验在一个带有夹套的玻璃容器中进行。玻璃容器内径为 50 mm,高为 150 mm,底部为椭圆结构。夹套与恒温水浴相连以保持实验温度为 25℃。超声波由超声波细胞粉碎机(BILON98-IIIDL 型,上海比朗仪器有限公司生产)产生,经由一直径为 10 mm 的钛探头传递至溶剂萃取体系。实验装置如图 1 所示。将恒温至 25℃ 的 TBP (25 mL) 和磷酸溶液 (25 mL) 转移至玻璃容器,再恒温 15 min,调整超声功率和探头位置,然后开始超声并计时。等超声结束,迅速取出容器中的液体并立刻离心分离,收集萃取有机相和萃余水相,分别称重,进行分析。

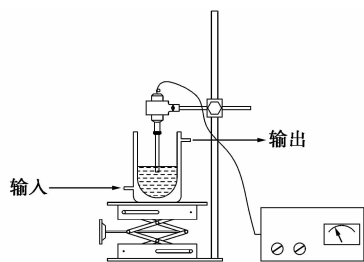


图 1 超声萃取实验装置

分析方法见文献[7]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 常规萃取时间对磷酸分配系数的影响

在搅拌速度为 400 r/min 时,研究常规萃取时间对磷酸分配系数的影响,如表 2 所示。由表 2 可知,磷酸分配系数随着时间的增加而增加。最开始的 20 s 内,分配系数上升极快,然后逐步趋缓。当

萃取时间 > 3 min 时,分配系数稳定在 1.24 ~ 1.25,此时,体系已达到萃取平衡。因此,常规萃取时,达到萃取平衡的最小时间为 3 min。

表 2 常规萃取时间对磷酸分配系数的影响

t/s	10	20	30	60	120
磷酸分配系数	0.93	1.11	1.16	1.18	1.20
t/s	180	240	300	600	
磷酸分配系数	1.24	1.25	1.24	1.25	

### 2.2 超声功率对磷酸分配系数的影响

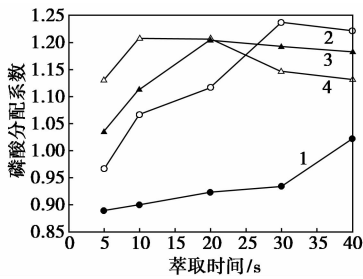
设定探头尖端与液面距离为 5 mm,超声时间为 5 ~ 40 s,超声功率为 150 ~ 700 W,研究超声功率对磷酸分配系数的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,超声功率为 150 W 时,磷酸的分配系数随着超声时间的增加而增加,且在超声时间为 40 s 时,分配系数骤升。超声功率为 300 W 时,磷酸的分配系数随着超声时间的增加而增加,在 30 s 时达到最大值 1.24,在 40 s 时,又减小,减小趋势和缓。超声功率为 500 W 时,磷酸的分配系数随着超声时间的增加而增加,在 20 s 时达到最大值 1.21,然后减小,减小趋势和缓。超声功率为 700 W 时,磷酸的分配系数随着超声时间的增加而增加,在 10、20 s 时为 1.21,然后迅速减小。这说明在功率较小如 150 W 时,若没有外部的机械扰动,仅依靠超声波无法实现快速萃取。在超声功率为 300、500、700 W 时,随着功率的增加,达到最大磷酸分配系数的时间相应减少,但是在最大值之后,分配系数的下降率也随功率的增大而增大。分配系数下降的原因主要是超声作用产生热效应,而这些产生的热和萃取过程产生的热,没有在短时间内及时移出,导致萃取体系温度升高,分配系数下降,这也反映在有超声作用情况下的最大分配系数要比常规萃取时的最大分配系数小,

(上接第 76 页)

- [3] 王仁雷. 合成香料废水处理技术的进展研究[J]. 工业水处理, 2005, 25(8): 9-12.
- [4] Janda V, Vasek P, Bizova J, et al. Kinetic models for volatile chlorinated hydrocarbons removal by zero-valent iron [J]. Chemosphere, 2004, 54(7): 917-925.
- [5] Feitz A J, Joo S H, Guan J, et al. Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron [J]. Colloids and Surfaces A: Physico Chemistry And Engineering Aspects, 2005, 265(1/2/3): 88-94.
- [6] Huang Chinpao, Wang Hungwen, Chiu Peichun. Nitrate reduction by metallic iron [J]. Water Research, 1998, 32(8): 2257-2264.
- [7] 赖鹏, 赵华章, 王超, 等. 铁炭微电解深度处理焦化废水的研究

[J]. 环境工程学报, 2007, 1(3): 16-20.

- [8] 任拥政, 章北平, 张晓晔, 等. 铁碳微电解对造纸黑液的脱色处理 [J]. 水处理技术, 2006, 32(4): 68-70.
- [9] 杜锐. 香料废水预处理工艺研究 [D]. 大连: 大连交通大学, 2013.
- [10] 李辉. 铁碳微电解——Fenton 氧化联合处理染料废水研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [11] 王罗春, 闻人勤, 丁恒如. Fenton 试剂处理难降解有机废水及其应用 [J]. 环境保护科学, 2001, 27(5): 11-14.
- [12] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制 [J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
- [13] 郝瑞霞, 程水源, 黄群贤. 铁屑过滤法预处理可生化性差的印染废水 [J]. 化工环保, 1999, 19(3): 135-139. ■



1—150 W;2—300 W;3—500 W;4—700 W

图2 超声功率对磷酸分配系数的影响

功率高时的最大分配系数比功率低时的最大分配系数小。

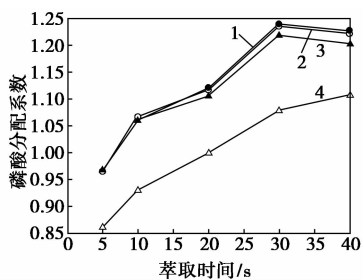
在超声作用下(150 W 除外),相比常规萃取,达到最大分配系数的时间大大缩短,如表3所示。超声功率为300、500、700 W 时的萃取速率分别是常规萃取时萃取速率的6、9、18倍。

表3 达到最大磷酸分配系数所需的时间

萃取方法	常规萃取	超声萃取		
		300 W	500 W	700 W
$t/s$	180	30	20	10

### 2.3 探头尖端与液面距离对磷酸分配系数的影响

设定超声功率为300 W,超声时间为5~40 s,探头尖端与液面距离为2.5~10.0 mm,研究探头尖端与液面距离对磷酸分配系数的影响,结果如图3所示。由图3可知,探头尖端与液面距离为2.5、5 mm时,各时刻磷酸的分配系数几乎相同。探头尖端与液面距离为7.5、10 mm时,相比同时刻探头尖端与液面距离为2.5、5.0 mm时的磷酸分配系数有一定幅度的下降,特别是探头尖端与液面距离为10 mm时,分配系数下降幅度很大。说明探头尖端与液面距离不能过大。这是因为超声作用最强的区域在探头轴向<sup>[8]</sup>,若探头尖端与液面的距离过大,则有一部分液体的混合状况较差,导致分配系数降



1—2.5 mm;2—5 mm;3—7.5 mm;4—10 mm

图3 探头尖端与液面距离对磷酸分配系数的影响

低。在实验过程中,当探头尖端与液面距离为2.5 mm时,在探头周围观察到向容器四周发散的液柱,导致探头周围没有液体,操作状态不稳定。综合以上情况,探头尖端与液面距离为5 mm 较为合适。

### 2.4 间歇超声对萃取过程的影响

对萃取体系周期性施加超声波,超声功率为300 W,探头尖端与液面距离为5 mm,研究间歇超声对萃取过程的影响,如表4所示。由表4可知,在保持有效超声时间一致的前提下,持续超声得到的磷酸分配系数比间歇超声的大,说明持续超声的作用效果比较好。这是因为持续的超声作用可以使溶液充分分散,混合状况好,传质面积大。而间歇超声作用因为中途有停顿,混合状况不如持续超声时好。

表4 连续与间歇超声的比较

持续时间/s	间歇时间/s	有效超声时间/s	磷酸分配系数
30	0	30	1.24
2	2	30	1.08
4	4	30	1.10

### 2.5 离心分离

超声之后的有机相和水相混合物呈乳状液,若只是静置,则两相完全分离需要的时间非常长,大于12 h。要在较短的时间里达到两相完全分离,则需要对乳状液进行破乳。将超声过后的乳状液迅速转移至离心管进行离心,离心机转速设定为1 500、2 500 r/min,记录现象,并在体系开始澄清时,测量萃余水相中的磷酸质量分数,以便定量地判断是否已经完全分相。如表5、表6所示。

表5 离心后混合液的状态

转速/( $r \cdot \min^{-1}$ )	30 s	60 s	90 s	120 s	180 s	240 s
1500	$t_1$	$t_1$	$t_1$	$t_2$	$t_2$	$t_2$
2500	$t_1$	$t_2$	$t_2$	$t_2$	$t_2$	$t_2$

注: $t_1$  为混浊; $t_2$  为澄清。

表6 两相澄清时萃余水相的  $H_3PO_4$  质量分数 %

转速/( $r \cdot \min^{-1}$ )	30 s	60 s	90 s	120 s	180 s	240 s
1500	—	—	—	5.70	5.69	5.70
2500	—	5.71	5.71	5.69	5.70	5.71

由表5可知,在1 500 r/min 条件下,需要120 s 才能澄清,此时水相中的磷酸质量分数与离心180、240 s 时的相同,在测量误差范围内,说明此时两相已经完全分清。在2 500 r/min 条件下,只需要60 s 就能澄清,其水相中的磷酸质量分数与之后时刻的相同,在测量误差范围内,说明此时两相已经完全分离。由此可知,离心分离达到两相完全分离所需的

时间较短,在 1 500、2 500 r/min 条件下,分别只需要 120、60 s。

## 2.6 萃取剂的稳定性

为了考察萃取剂的稳定性,对 TBP (50 mL) 进行超声作用。设定超声功率为 300 W,探头尖端与液面距离为 5 mm;持续超声 4 s,间歇 2 s,有效超声时间为 30 min。取超声前后的 TBP 进行红外分析,结果 TBP 超声前后的红外光谱一样,说明 TBP 超声前后的基团相同。

取超声后的 TBP (25 mL) 与磷酸溶液 (25 mL),超声功率为 300 W,探头尖端与液面距离为 5 mm,超声时间 30 s 的条件下进行超声萃取,得到的磷酸分配系数为 1.23。当萃取剂为未经超声作用的 TBP 时,在相同实验条件下,得到的磷酸分配系数为 1.24。这说明 TBP 在超声前后对磷酸的萃取能力几乎没有变化。

从以上两点可以知道超声空化作用不会使 TBP 降解。

## 2.7 萃取装置

超声波能显著提高萃取速率,文献[6]中,据此设计了一种超声波管路萃取器,如图 4 所示。此设备中,萃取过程发生在安装有超声装置的管路中,有机相与水相在管路停留时就能达到萃取平衡。因超声波的主要作用方向是轴向,所以此装置的直路管道设计会一定程度上影响超声波对萃取体系的混合效果。

笔者设计了如下实验:在相同条件下,萃取分别在 2 个带夹套的玻璃容器中进行。2 个玻璃容器内径为 50 mm,高为 150 mm,A 容器的底部为椭圆结构,B 容器的底部为平面结构。在实验中可以观察到:超声波主要的作用方向是轴向。在 A 容器中时,因其底部为椭圆,可以起到导流作用,容器中两相的混合状况较好。而在 B 容器中时,因其底部为平面,不能起到导流作用,两相的混合状况较差。当 A 容器中的两相已经处于乳化状态时,B 容器中的两相界面依然可见。根据该实验,对图 4 所示的超声波管路萃取器进行优化改进,将直路管道萃取器改成如图 5 所示的超声波管路萃取器。在该管路萃

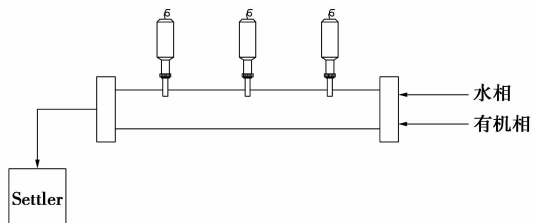


图 4 超声波管路萃取器

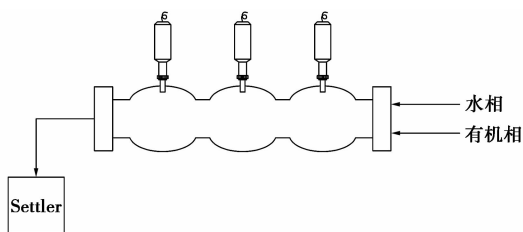


图 5 改进的超声波管路萃取器

取器中,管路中将放置超声发生装置的部分设计成椭圆状,一方面加强两相的混合,另一方面也可以使两相的停留时间变长,超声作用时间加长。

## 3 结论

研究了超声波对 TBP 从盐酸法湿法磷酸中萃取  $H_3PO_4$  过程的影响。在超声功率  $> 300$  W 时,相比机械搅拌,达到最大磷酸分配系数的时间大大缩短。超声功率为 300、500、700 W 时的萃取速率分别是常规萃取速率的 6、9、18 倍。探头尖端与液面距离不能过大或过小,距离为 5 mm 较为合适。超声空化作用不会使 TBP 降解。此外,超声之后的乳状液经过离心分离,在 1 500、2 500 r/min 条件下,分别只需要 120、60 s 就可达到两相完全分离。根据超声萃取的特点,在文献设计的超声波管路萃取器的基础上,提出了一种改进的椭圆状超声波管路萃取器,以强化两相混合。但是超声萃取能量消耗高,如何降低超声萃取的能量消耗是今后研究工作的重点。

## 参考文献

- [1] 钟本和,方为茂,李军,等. 中国湿法磷酸净化技术(工程)进展情况[J]. 无机盐工业,2013,45(2):8-10.
- [2] 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.
- [3] 钟本和,李军,郭孝东,等. 湿法磷酸净化技术研究现状及发展方向[J]. 无机盐工业,2008,40(2):9-12.
- [4] 秦炜,原永辉,戴献元. 超声场对化工分离过程的强化[J]. 化工进展,1995,14(1):1-5.
- [5] Pesic B, Zhou T, 邱伟之译. 用 Kelex100 超声波溶剂萃取镓[J]. 湿法冶金,1990,9(1):45-50.
- [6] Pesic B, Zhou T. Application of Ultrasound in extractive metallurgy: sonochemical extraction of nickel[J]. Metallurgical Transactions B, 1992, 23B:13-22.
- [7] Jin Y, Ma Y, Weng Y, et al. Solvent extraction of  $Fe^{3+}$  from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20: 3446-3452.
- [8] Kim H, Chi M, Hong I. Effect of ultrasound irradiation on solvent extraction process[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15:919-928. ■