

文章编号:1674-2869(2010)12-0035-04

杂质离子浓度对磷酸萃取相平衡的影响研究

张 莉¹, 李 俊¹, 丁 瑶², 李 攀², 李旺旺¹, 薛 霁¹

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:研究了有机溶剂萃取净化湿法磷酸时, 杂质离子浓度对磷酸萃取相平衡的影响. 结果表明: 磷酸的萃取率随初始水相中钙离子、镁离子、硫酸根离子、氯化钠浓度的增大而逐步增大, 随铁离子浓度增大而减小. 水相中有机物浓度随钙镁离子浓度的增大而降低, 随铁离子、硫酸根离子浓度增大呈先增大后减小的变化趋势.

关键词: 离子浓度; 相平衡; 萃取率; 有机物浓度

中图分类号: O652.62

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.12.009

0 引 言

磷酸作为重要的化工原料, 除用于各种肥料的生产外, 还广泛用于石油、冶金、化工、电子、医药、食品等行业^[1]. 目前工业磷酸的生产方法主要有热法、湿法两种, 湿法磷酸由于原料和工艺复杂, 致使其杂质含量较高, 需对其进行净化提纯^[2]. 针对杂质的特点, 目前已开发出多种净化方法, 主要有陈化—澄清法^[3]、冷却结晶法、物理吸附法^[4]、溶剂沉淀法、有机溶剂萃取法等, 另外还有复合净化法, 如沉淀—有机溶剂萃取法、有机溶剂萃取—离子交换法等等. 由于湿法磷酸中杂质种类繁多, 杂质的理化性质差异很大, 用任何单一的方法都很难深度地脱除所有杂质. 目

前对湿法磷酸的净化提纯工艺主要使用的是有溶剂萃取法^[5]. 本实验利用有机醇—酯复合体系萃取磷酸, 研究了不同离子在不同浓度下, 复合体系相平衡时, 磷酸的萃取率、萃取分配系数以及有机物在两相的分配等内容.

1 实验部分

1.1 仪器与药品

实验仪器: 紫外分光光度仪、分析天平、精密酸度计、电热鼓风干燥箱、气象色谱仪、低温恒温槽、循环水式真空泵、集热式恒温加热磁力搅拌器.

实验试剂: 磷酸三丁酯、盐酸、三乙醇胺、无水乙酸钠、丙酮、钼酸钠、柠檬酸、EDTA、无水乙醇、无水氯化钙、磷酸、氯化镁、高氯化铁、硫酸、氯化

钠、正丁醇、正戊醇、磷酸二氢钾, 均为分析纯.

1.2 实验方法

100 mL 锥形瓶中, 复合萃取剂与所萃磷酸溶液质量比为 1:1, 保持初始水相中的磷酸含量不变 (固定为 25%), 置于 60 °C 恒温水浴槽中, 打开搅拌器, 定速度为 200 r/min, 待两相中磷酸含量均达到稳定数值时, 反应即达到平衡, 经反复测定不同相比下反应达到平衡时间均为 10 min, 确定萃取时间为 10 min.

分别改变体系中的钙、镁、铁、硫酸根离子和氯化钠质量分数依次为 0.4%, 0.7%, 1%, 2%, 3%, 5%. 反应平衡后静置分层, 待两相澄清后分别取样依次分析.

1.2.1 磷酸含量的测定 磷酸含量的测定有重量法和容量法, 本实验采用喹钼柠酮重量法进行测定. 在酸性介质中, 试验溶液中的磷酸根全部与加入的沉淀剂喹钼柠酮形成沉淀. 通过过滤、烘干、称量, 计算出磷酸含量.

1.2.2 钙离子的测定 钙离子测定是在 pH 为 12~13 时, 以钙—羧酸为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液测定水样中的钙离子含量. 滴定时 EDTA 与溶液中游离的钙离子反应形成络合物, 溶液颜色变化由紫红色变为亮蓝色时即为滴定终点.

1.2.3 镁离子的测定 试样中加入 EDTA 和三乙醇胺, 掩蔽铁、钙、铝等离子的干扰; pH>12 的强碱环境下, 生成氢氧化镁沉淀. 过滤后, 沉淀被盐酸溶解, 在 pH=10 的环境下以酸性铬蓝—萘酚绿为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定, 即可求出

样品中氧化镁的含量。

1.2.4 铁离子的测定 样品中的三价铁离子被盐酸羟胺还原为二价铁离子。在 $\text{pH}=2\sim 9$ 的环境下,二价铁离子可以与邻菲罗啉结合生成颜色鲜艳的橙红色络合物。然后用紫外分光光度计在最大吸收波长处(510 nm)测定其吸光度,由标准曲线上即可读出相应的铁离子含量。

1.2.5 硫酸根离子的测定 在盐酸介质中,试样中硫酸根与加入的氯化钡形成沉淀,通过与标准比浊液比较,确定试样中硫酸。

2 结果讨论与分析

2.1 钙离子对相平衡的影响

根据实验数据得初始水相中钙离子浓度与相平衡时磷酸萃取率、离子分离系数及水相中有机物浓度的关系如图 1。

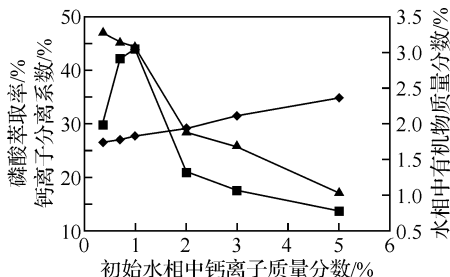


图 1 初始水相中 Ca^{2+} 质量分数对磷酸的萃取影响曲线

Fig. 1 The initial calcium concentration in aqueous phase extraction of phosphate effect on curve

注: ◆—磷酸萃取率/%; ■—钙离子分离系数/%;
▲—水相中有机物含量/%。

由图 1 可知,随初始水相中钙离子浓度逐升,磷酸萃取率也逐增,磷酸向有机相移动,此复合萃取体系中,钙离子有利于磷酸萃取;初始水相中钙离子浓度在较小水平范围时,萃取过后,钙离子分离系数都较高,其值达到 40% 左右,此时钙离子较容易与磷酸分离,当钙离子分离系数达到一个最大值后,随初始水相中钙离子含量升高而下降,此后钙离子和磷酸越来越难分离;平衡水相中有机物含量随初始水相钙离子浓度的升高依次降低,初始水相钙离子浓度变化范围在 0.4%~5% 时,平衡水相中有机物含量在 3.3%~1% 之间变化。初始水相中钙离子浓度较低时,萃取后所得萃余相中有机物含量在较高水平,须要考虑到有机物的回收再利用问题。

2.2 镁离子浓度对相平衡的影响

根据实验数据得出初始水相中镁离子浓度与相平衡时磷酸萃取率、离子分离系数及水相中有机物浓度的关系如图 2。

由图 2 可知,萃取平衡时磷酸萃取率随初始

水相中镁离子浓度逐升,但变化趋势并不明显,可见此复合萃取体系中,镁离子同样有利于磷酸萃取,这可能是由于镁离子与初始水相中的磷酸分子可以发生部分络合形成大阳离子络合物,然后与各种阴离子构成离子对而被萃入到有机相中;镁离子浓度越高,所形成的大阳离子络合物也越多,磷酸的萃取率也越高。

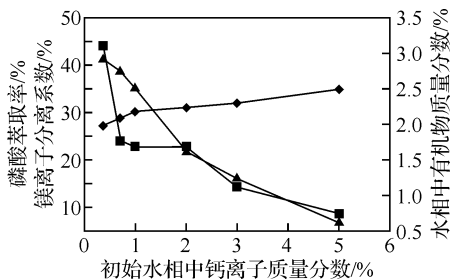


图 2 初始水相中 Mg^{2+} 质量分数对磷酸萃取影响曲线

Fig. 2 The initial concentration of magnesium ions in aqueous phase extraction of phosphate effect on curve

注: ◆—磷酸萃取率/%; ■—镁离子分离系数/%;
▲—水相中有机物含量/%。

平衡时镁离子分离系数随初始水相中镁离子含量增大而逐降。初始水相镁离子浓度较小时,镁离子分离系数接近 45%,数值较高,说明此时镁离子较容易与磷酸分离。但初始水相中镁离子浓度大于 2% 时,平衡时镁离子分离系数逐降至很低数值,此时有机相中镁离子浓度已达到一定水平,与磷酸分离困难,且会影响净化酸的指标。镁离子的分离系数随镁离子浓度升高而降低,可能是由于镁离子与磷酸形成大阳离子络合物的过程是一个缓慢的平衡过程,络合过程需要长时间的搅拌,所以时间越长,形成的镁离子络合物浓度越高,进入有机相中的镁离子浓度也逐渐变高,从而磷酸与镁离子的分离系数变小。萃取平衡分相后水相中有机物含量随初始水相中镁离子浓度升高呈直线下降关系,当镁离子浓度较低时,水相中溶解有机物浓度含量在 3% 左右的有机物,当镁离子浓度含量达到 5% 时,平衡水相中的有机物含量在 0.3% 左右。

2.3 铁离子浓度对相平衡的影响

根据实验数据得初始水相中铁离子浓度与相平衡时磷酸萃取率、离子分离系数及水相中有机物浓度的关系如图 3。

由图 3 可知,萃取达到相平衡时,磷酸萃取率随初始水相中铁离子浓度升高而降低,但影响不大。初始水相铁离子质量分数由 0.4% 增加到 5% 时,磷酸萃取率从 32.5% 降至 28.7%,下降百分数不到 4%。铁离子质量分数越高,磷酸的萃取率越低,这可能是由于铁离子通过氧配位键与磷酸

分子形成了螯合物,而在此萃取体系下,复合萃取剂不易萃取这种铁离子—磷酸螯合物;铁离子质量分数越高,与其结合的磷酸分子越多,能被萃取的磷酸量减少,从而导致磷酸萃取率下降。

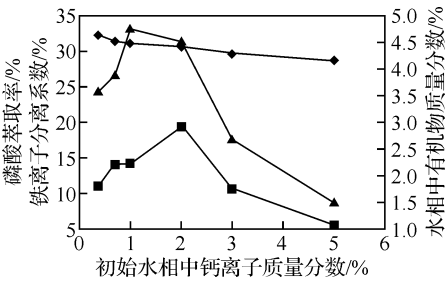


图 3 初始水相铁离子浓度对磷酸萃取影响曲线
Fig. 3 The initial concentration of iron ions in aqueous phase extraction of phosphate effect on curve
注:◆磷酸萃取率/%;■铁离子分离系数/%;▲水相中有机物含量/%。

当水相初始铁离子质量分数较低时,铁离子分离系数随水相中铁离子质量分数升高而逐增,这时分离系数都维持在较大值,说明此时铁离子与磷酸能达到很好的分离;水相初始铁离子质量分数升高到一定程度时,铁离子分离系数随水相中铁离子浓度升高而逐减。铁离子质量分数越高,铁离子与磷酸分离越来越困难。当水相初始铁离子质量分数在 2% 左右时,铁离子分离系数达到一个最大值。由实验可得,铁离子的分配系数值很小,说明萃取过后只有很小一部分铁离子被萃取到有机相中,可知此萃取体系对铁离子具有很好的选择性。

萃取平衡时水相中有机物含量在铁离子质量分数为 1% 左右时有一个极大值。当铁离子质量分数较低时,萃余相中的有机物含量都大于 3%,普遍偏高,造成萃取剂很大的损失,可以考虑用减压蒸馏法回收萃余相中的有机物。

2.4 硫酸对相平衡的影响

根据实验数据得出初始水相中硫酸根离子质量分数与相平衡时磷酸萃取率、离子分离系数及水相中有机物质量分数的关系如图 4。

由图 4 可以看出,萃取平衡时磷酸的萃取率随着初始水相中硫酸浓度的逐升而升高,此复合萃取体系对阳离子具有很好的选择性,大部分金属阳离子都会留在萃余相中,由电荷平衡可知,硫酸的加入,提供了大量的 SO_4^{2-} 与金属阳离子结合,以释放出更多的磷酸氢根或磷酸二氢根,同时,这些磷酸根离子与加入的硫酸提供的氢离子结合,使得初始水相中的有效磷酸分子质量分数增大,从而有利于磷酸的萃取。

萃取达到平衡时硫酸根的分离系数随初始水

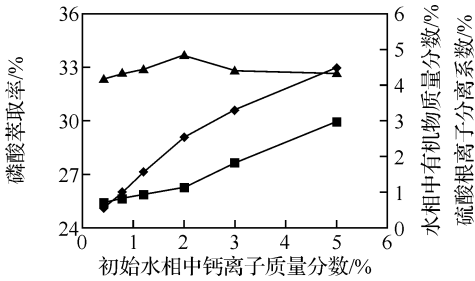


图 4 初始水相 SO_4^{2-} 浓度对磷酸萃取影响曲线
Fig. 4 The initial concentration of sulfate ions in aqueous phase extraction of phosphate effect on curve
注:◆磷酸萃取率/%;■硫酸根离子分离系数/%;▲水相中有机物含量/%。

相中硫酸质量分数增大而增大。硫酸根的分离系数值远远小于金属阳离子的分离系数,可见此类复合萃取剂对金属阳离子的选择性要好于硫酸根。同时,硫酸根是湿法磷酸中的重要杂质,也是影响其净化指标的最重要因素。硫酸的加入有利于提高磷酸的萃取率,但同时也引入了大量的硫酸根杂质离子,所以磷酸萃取过程硫酸的加入量是需要综合考虑的。

萃取平衡时水相中的有机物含量随着初始水相中硫酸浓度的升高先升高至一个极值,然后开始降低。在硫酸存在的情况下,萃余相中有机物始终维持在一个较高的浓度,此时得考虑到萃取剂的回收利用问题。

2.5 盐对相平衡的影响

根据实验数据得出初始水相中 NaCl 质量分数与相平衡时磷酸萃取率、离子分离系数及水相中有机物质量分数的关系如图 5。

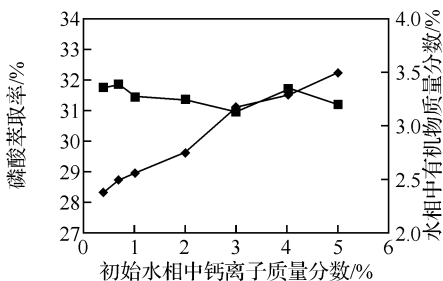


图 5 初始水相中盐浓度对磷酸的萃取影响曲线
Fig. 5 Initial aqueous phase concentration effect on the phosphate extraction curve
注:◆磷酸萃取率/%;■水相中有机物含量/%。

由图可知,随着初始水相中氯化钠质量分数的升高,萃取平衡时磷酸的萃取率也逐渐升高。这是由于一般情况下,盐效应有利于萃取过程。氯化钠质量分数的增加,金属离子的水合作用变大,水溶液中自由水分子的量减少,使得体系中盐效应增强,从而提高了磷酸的萃取率。

萃取平衡时水相中有机物含量几乎呈一条直

线,都维持在 3.3%左右,可见初始水相中氯化钠质量分数的影响不大.

3 结 语

铁离子不利于磷酸的萃取,钙、镁、盐、硫酸根等离子都有利于磷酸的萃取. 随着初始水相中各杂质离子浓度逐渐升高,各种离子的分离系数也各有不同. 钙离子和铁离子分离系数先升高后下降,镁离子分离系数逐步下降,平衡时硫酸根的分离系数逐步增大,但其数值较阳离子分离系数相比要小很多. 由于盐效应,盐的存在有利于过程中磷酸的萃取. 萃取相平衡时萃余相中都有一定的有机物残留,需要考虑溶剂回收的问题.

参考文献:

[1] 张允湘. 磷肥及复合肥料[M]. 化学工业出版社, 2008:1-13.

[2] 申士富,孙传尧. 溶剂萃取法净化磷酸的研究[J]. 矿冶,2004,13(3):42-46.

[3] 段付岗. 磷铵装置中采用澄清磷酸的实践与研究[J]. 硫磷设计与粉体工程,2008,4:8-14.

[4] 张翠荣,贾振宇. 湿法磷酸生产中吸附沉淀法一步脱氟净化的研究[J]. 上海化工,2004,5:28-30.

[5] 黄美英,杨三可,李军,等. 溶剂萃取法净化湿法磷酸的工艺研究[J]. 磷肥与复肥,2004,7:9-10.

Study on effects of impurity ion concentration
on phosphate extration equilibrium

ZHANG Li¹, LI Jun¹, DING Yao², LI Pan², LI Wang-wang¹, XUE Fen¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: By organic solvent extraction to purify phosphoric acid, this article focuses on the impurity ion concentration on the phosphate extraction equilibrium were studied. The authors found that the extraction rate of phosphate with the initial water phase of calcium, magnesium, sulfate, sodium chloride concentration increases, gradually increase with increasing iron concentration showed decreasing trends, water phase organic compounds with calcium and magnesium concentration with the increase of decrease, with the iron ion, sulfate ion concentration increases at first and then decreased the trend.

Key words: ion concentration; equilibrium; extraction rate; concentration of organic matter

本文编辑:张瑞