

化学沉淀-溶剂沉淀法脱除湿法磷酸中氟的研究^{*1}

纳海莺, 蒋丽红, 陈雪萍

(昆明理工大学, 云南 昆明 650051)

摘要:以乙醇为溶剂, RNH_2 为沉淀剂, 采用化学沉淀-溶剂沉淀法对湿法磷酸进行净化, 在乙醇与预处理酸体积比为 2.0、溶剂沉淀剂用量为 3.5%、反应温度 40 °C、反应时间 100 min 条件下, 脱氟率可达到 96% 以上, 磷收率为 86% 以上。

关键词:湿法磷酸; 化学沉淀; 溶剂沉淀; 脱氟

中图分类号: TQ 126.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2010)01-0068-05

磷酸是生产磷酸盐的主要原料, 分为热法磷酸和湿法磷酸两种. 热法磷酸虽因其质纯、浓度高而被广泛应用于各种精细磷酸盐的生产, 但热法磷酸耗电量大、环境污染严重、投资与生产成本低^[1]. 20 世纪 70 年代以来, 由于能源危机, 电费高涨, 热法磷酸的生产与发展受到严重限制, 这在客观上促进了湿法磷酸的发展. 湿法磷酸耗电小、设备易解决、便于操作管理、生产成本低^[2], 但由于磷矿及生产方法所限, 所得湿法磷酸浓度低、杂质多, 为获得可用于精细磷酸盐生产的湿法磷酸, 必须对湿法磷酸进行净化^[3-5]. 在湿法磷酸的深度净化过程中, 多数净化方法均有一共同的缺点, 即对阳离子净化效果较好, 对阴离子则难以除去, 因此往往需先对其中的阴离子杂质进行预脱除^[6-7]. 湿法磷酸中氟离子的存在将直接影响其在精细磷酸盐生产中的应用, 而湿法磷酸中铝等杂质含量较高时又使脱氟更加困难^[8], 本文针对这一问题, 选用不同脱氟剂, 以化学沉淀法-溶剂沉淀法进行湿法磷酸脱氟工艺研究.

1 实验部分

1.1 原料与试剂 实验用湿法磷酸选用云南富瑞化工有限公司生产, 其中铁、铝杂质含量相对较高的湿法磷酸作为研究对象, 其组成如表 1.

表 1 湿法磷酸组成

Tab. 1 Composition of wet-process phosphoric acid

成分	w/%
P_2O_5	26.89
SO_4^{2-}	3.97
F^-	1.34
Al_2O_3	2.17
Fe_2O_3	1.24
SiO_2	0.57

其它主要试剂: 碳酸钠, 分析纯, 北京化工厂; 盐酸, 分析纯, 成都欣海兴化工试剂厂; 柠檬酸, 柠檬酸三钠, 分析纯, 天津市博迪化工有限公司; 硝酸, 分析纯, 四川省德阳市化学试剂厂; 氟化钠, 乙醇, 分析纯, 天津化学试剂厂; 溴甲酚绿, 分析纯, 上海化学试剂厂; 氢氧化铝, 二氧化硅, 分析纯, 重庆东方试剂厂.

1.2 仪器 分析天平, TG328A, 上海天平仪器厂; 电热恒温水浴锅, DZKW-D-4, 北京市永光明医疗仪器厂; 电动搅拌器, D25-2F, 杭州仪表电机厂; 真空干燥箱, DZF-6050, 北京市永光明医疗仪器厂; 循环水真空泵, SHB 型, 郑州长城科工贸有限公司; 分光光度计, 721, 上海精密科学仪器有限公司.

* 收稿日期: 2009-04-08

基金项目: 云南重点学科建设项目(无编号)

作者简介: 纳海莺(1957-), 女, 云南人, 副教授, 主要从事无机精细化工及相关方面的研究.

公司;氟离子选择性电极,PF-1,上海精密科学仪器有限公司;参比电极,222,上海精密科学仪器有限公司;精密酸度计,PHS-2C,上海伟业仪器厂;恒温磁力搅拌器,85-2,常州澳华仪器有限公司。

1.3 实验方法 取一定量的原料磷酸于 250 mL 烧杯中,置于恒温水浴中进行搅拌,恒温之后加入一定量的复合脱氟剂对原料酸进行预处理^[9],经反应、静置、过滤分离后得预处理酸。取一定量的预处理酸于三口烧瓶中,加入一定量的溶剂沉淀剂,置于恒温水浴中,同时用搅拌器进行搅拌,恒温后加入一定体积的乙醇,于给定温度下反应一定时间后将物料进行过滤分离,滤液经蒸馏分离回收溶剂后得净化磷酸,净化酸取样分析^[10]。

2 试验结果及讨论

2.1 原料酸预处理 实验条件:原料酸 500 mL,复合脱氟剂用量 17.2 g,反应温度 30 °C,搅拌速度 300 r/min,反应时间 2 h,静置时间 2 h,经预处理后的磷酸脱氟率达到 65.60%,磷酸磷收率为 92.80%。

2.2 单因素实验 影响反应的因素主要包括:溶剂沉淀剂种类及用量、溶剂用量、反应温度、反应时间等,先以单因素实验分别考察各因素对脱氟率的影响以初步确定实验条件范围。

2.2.1 不同溶剂沉淀剂对脱氟效果的影响 实验条件:预处理酸与乙醇体积比为 1:2,沉淀剂用量为预处理酸质量的 2.5%,搅拌速度 300 r/min,反应温度 25 °C,反应时间 90 min,乙醇均匀缓慢加入。分别以液氨、RNH₂ 和复合沉淀剂(RNH₂ + 液氨)为溶剂沉淀剂,实验结果如表 2 所示。

表 2 不同溶剂沉淀剂对脱氟率的影响

Tab. 2 Effect of different solvent precipitator on the ratio of defluorination

溶剂沉淀剂	脱氟率/%
液氨	73.8
RNH ₂	88.5
复合沉淀剂	89.9

由表 2 可见,只加液氨时的脱氟效果最差,复合沉淀剂的脱氟效果略优于 RNH₂。从经济及操作方面考虑,选用 RNH₂ 为溶剂沉淀剂进行后续实验研究。

2.2.2 乙醇用量对脱氟效果的影响 实验条件:RNH₂ 用量为预处理酸质量的 2.5%,搅拌速度 300 r/min,反应温度 25 °C,反应时间 90 min,乙醇均匀缓慢加入。于不同溶剂用量时对脱氟率进行考察,实验结果如图 1 所示。

由图 1 可见,随乙醇用量的增加,脱氟率逐渐增大,这是因为当乙醇用量增加时,不溶于乙醇的铵盐及含氟铵盐被析出,脱氟率增加,当乙醇与磷酸体积比为 2:1 时,脱氟率最高,之后脱氟率随乙醇用量的进一步增加而略有下降,此时磷被同时析出。因此乙醇用量以乙醇与磷酸体积比 2:1 左右为宜。

2.2.3 溶剂沉淀剂 RNH₂ 用量对脱氟效果的影响 实验条件:预处理酸与乙醇体积比为 1:2,搅拌速度 300 r/min,反应温度 25 °C,反应时间 90 min,乙醇均匀缓慢加入,于不同溶剂沉淀剂用量时进行实验研究,结果如图 2 所示。

图 1 乙醇用量对脱氟率的影响

Fig. 1 Effect of the dosage of ethanol on the ratio of defluorination

图 2 溶剂沉淀剂用量对脱氟率的影响

Fig. 2 Effect of the dosage of solvent precipitator on the ratio of defluorination

由图 2 可知,当溶剂沉淀剂 RNH_2 用量小于 3.0% 时,脱氟率随着溶剂沉淀剂 RNH_2 用量的增加而增大,这是因为当溶剂沉淀剂 RNH_2 用量增加,杂质形成的铵盐相对增加,而这些铵盐又不溶于乙醇,所以随着溶剂沉淀剂 RNH_2 用量的增加,脱氟率增大;当溶剂沉淀剂 RNH_2 用量大于 3% 时,脱氟率变化不明显,所以选择溶剂沉淀剂 RNH_2 用量为 3.0% 进行后续实验研究.

2.2.4 反应时间对脱氟效果的影响 实验条件:预处理酸与乙醇体积比为 1:2, RNH_2 用量为 3.0%,搅拌速度 300 r/m,反应温度 25 °C,乙醇均匀加入,于不同反应时间下进行实验,结果如图 3 所

示.

由图 3 可知,当反应时间小于 90 min 时,脱氟率随着反应时间的增加而增大,这是因为随着反应时间的增加,磷酸与乙醇接触时间充分,有利于萃取的进行,但当反应时间大于 90 min 时,脱氟率变化不明显,因此再延长操作时间并无意义,因此选择反应时间为 90 min 进行后续实验研究.

2.2.5 反应温度对脱氟效果的影响 实验条件:预处理酸与乙醇体积比为 1:2, RNH_2 用量为 3.0%,搅拌速度 300 r/min,反应时间 90 min,乙醇均匀加入反应体系.与不同反应温度下进行实验,结果如图 4 所示.

图 3 反应时间对脱氟率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the ratio of defluorination

由图 4 可见,反应温度存在一个最佳值,当温度小于 40 °C 的时候,脱氟率随温度的升高而增大,这是因为随着反应温度升高,湿法磷酸的粘度降低,有利于分子的扩散,从而使反应物分子发生碰撞的机率增加,提高了反应速度;当温度大于 40 °C 的时候,脱氟率随温度的升高反而减小,由于随着反应温度的进一步升高,反应体系中的乙醇挥发较大,体系中乙醇状态发生了改变,从而影响了萃取过程,因此反应温度过高脱氟率反而不理想.所以本实验选择反应温度为 40 °C 进行后续实验研究.

2.3 正交实验 为能确定反应的最佳工艺条件及影响反应的主次因素,在单因素实验基础上,选择乙醇用量、溶剂沉淀剂用量、反应温度和反应时间 4 个因素,选用 $L_9(3^4)$ 进行正交实验.实验结果如表 3 所示.

从表 3 数据可知,乙醇与预处理酸体积比对脱氟率的影响最大,其次是溶剂沉淀剂加入量,然后依次为反应时间和反应温度.从分析结果可见,反应的最佳工艺条件为乙醇与预处理酸体积比为 2:1、溶剂沉淀剂用量为 3.5%、反应温度 40 °C、反

图 4 反应温度对脱氟率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the ratio of defluorination

应时间 100 min.

2.4 验证实验 此最佳工艺条件在正交表中并未出现,为验证实验结果的重现性,在此条件下重复进行 3 次实验,脱氟率分别为 96.58%、96.42%、96.67%,磷收率(以 P_2O_5 计)分别为 86.01%、86.37%、86.41%,平均脱氟率达到 96.56%,平均磷收率为 86.26%.可见该工艺在保证高脱氟率的情况下磷收率较高,且重现性较好.

3 结 论

该工艺对湿法磷酸进行预处理后,以乙醇为溶剂, RNH_2 为沉淀剂,采用溶剂沉淀法对湿法磷酸进行净化,在乙醇与预处理酸体积比为 2:1、溶剂沉淀剂用量为 3.5%、反应温度 40 °C、反应时间 100 min 条件下,脱氟率可达到 96% 以上,磷收率为 86% 以上.该工艺可较好地解决湿法磷酸中铝等杂质含量较高时脱氟困难的问题,经该工艺处理后的湿法磷酸氟含量可达到工业或饲料级要求,也为高铝含量的湿法磷酸深度净化前处理提供了一

种可供选择的途径.

表3 正交实验结果
Tab.2 Results of orthogonal test

实验号	V(乙醇)/ V(预处理酸)	w(溶剂沉淀剂 用量)/%	反应温度/ ℃	反应时间/ min	脱氟率/ %
1	1.5	2.5	35	80	80.01
2	1.5	3.0	40	90	84.02
3	1.5	3.5	45	100	90.34
4	2.0	2.5	40	100	91.98
5	2.0	3.0	45	80	95.27
6	2.0	3.5	35	90	93.79
7	2.5	2.5	45	90	83.42
8	2.5	3.0	35	100	93.27
9	2.5	3.5	40	80	94.67
K_1	254.37	255.41	267.07	269.95	
K_2	281.04	272.56	270.67	261.23	
K_3	271.36	278.80	269.03	275.59	
k_1	84.79	85.14	89.02	89.98	
k_2	93.68	90.85	90.22	87.08	
k_3	90.45	92.93	89.68	91.86	
R	8.89	5.72	0.65	1.88	

参考文献:

- [1] 陈嘉甫,谭兴薰.磷酸盐的生产与应用[M].成都:成都科技大学出版社,1989.
- [2] 宁培栋.净化湿法酸的生产与应用[J].磷肥与复肥,1997(1):39.
- [3] 于慧生.湿法磷酸的精制技术[J].无机盐工业,1984(6):12-16.
- [4] 武贵先.湿法磷酸的净化方法[J].磷酸盐工业,1988(3):4-12.
- [5] WILLIAMS T A. Wet - process acid cleaning comes of age[J]. Phosphorus & potassium,1990,170(25):186-192.
- [6] KIJKOWSKA R, Paulowska - Kozinska D, KOWALSKI Z, et al. Wet - process phosphoric acid obtained from Kola apatie purification from sulphates, fluorine, and metals [J]. Separation and Purification Technology, 2002,28(2):197-205.
- [7] Sietse van der Sluis, Annie H M Schrijver, Frits P C Baak, et al. Fluoride distribution coefficients in wet phosphoric acid processes [J]. Ind Eng Chem Res, 1988,27(3):527-536.
- [8] PHILLIPS J F, Jr Leslie Tate, MCCULLOUGH J F. Purification of phosphoric acid with methanol and ammonia [J]. J Agric Food Chem,1981,29(5):665-668.
- [9] 陈雪萍.湿法磷酸脱氟净化研究[D].昆明:昆明理工大学,2007.
- [10] 化学工业部化肥司,中国磷肥工业协会.磷肥和复合肥料生产分析规程[M].北京:化学工业出版社,1993.

Defluorination of wet – process phosphoric acid with chemical precipitation – solvent precipitation

NA Hai-ying, JIANG Li-hong, CHEN Xue-ping

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China)

Abstract: The purification of wet – process phosphoric acid was researched with chemical precipitation – solvent precipitation with ethanol as solvent and RNH_2 as precipitator. The optimized process parameters were obtained: the volume ratio of ethanol to pretreatment acid 2:1, solvent precipitator 3.5% (*w*), reaction temperature 40 °C, reaction time 100 min. Under the condition, the ratio of defluorination was up to 96% and the yield of phosphorus was up to 86%.

Key words: defluorination; wet – process phosphoric acid; chemical precipitation; solvent precipitation

(上接第 47 页)

参考文献:

- [1] 徐红升,沈夏炯,刘宗田. 基于形式概念的语义网本体的构建与展现[J]. 计算机科学,2007,34(2):171-174.
- [2] 毛艳艳,程大鹏. 语义 Web 服务在电子商务中的应用[J]. 山东理工大学学报:自然科学版,2007,21(2):25-27.
- [3] Lorrie Cranor, Marc Langheinrich, Massimo Marchiori. The Platform for Privacy Preferences 1.0 (P3P1.0) Specification. World Wide Web Consortium Recommendation[EB/OL]. [2002 – 04 – 01]. <http://www.w3.org/TR/P3P/>.
- [4] Lorrie Cranor, Marc Langheinrich, Massimo Marchiori. A P3P Preference Exchange Language 1.0 (APPEL 1.0) [EB/OL]. [2002 – 04 – 01]. <http://www.w3.org/TR/P3P-Preference>.
- [5] Simon Garfinkel, Gene Spaford. Web Security, Privacy & Commerce[M]. California: O'Reilly Media, Inc, 2002.
- [6] 李洁,丁颖. 语义网关键技术概述[J]. 计算机工程与设计,2007,28(8):1 831-1 833.
- [7] 岳静,张自力. 本体表示语言研究综述[J]. 计算机科学,2006,33(2):158-162.
- [8] CHENG Yen. On the design and implementation of the negotiation model for online personal data licensing [D]. Taiwan: National Taiwan University, 2004.
- [9] 张钊,李涓子,王克宏. 面向 Web 服务发现的本体知识库[J]. 计算机科学,2005,32(12):146-150.

Privacy ontology building and Web application based on semantic Web

CAI Li, YAO Shao-wen, ZHANG Xuan

(School of Software, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: The appearance of semantic networks brings a new challenge for the use and management of personal privacy. An appropriate ontology needs to be developed to solve inconsistent question of the privacy expression and the use description in the electronic commerce domain. This paper uses the ontological method to discuss privacy ontology building, introducing specifically the ontology's construction principle and methods, and introduce the privacy ontology architecture using OWL. At the same time, this paper gives a demonstration of the privacy ontology in a semantic Web application. The building of privacy ontology lets privacy knowledge to be shared, re-used and managed. It will establish a foundation for the further research into semantic web's privacy protection technology.

Key words: privacy; ontology; semantic Web; Web application; P3P