

# 有机溶剂在湿法磷酸脱色中的应用

周晶晶, 姜振胜, 李 玲

(湖北大峪口化工有限责任公司, 湖北 钟祥 431910)

**摘 要:**为了研究有机溶剂在湿法磷酸脱色的效果,以黑色的湿法磷酸为原料,分别使用四氯化碳、氯仿、柴油对湿法磷酸进行预脱色,再用活性炭对预脱色后的酸进行脱色.实验结果表明,柴油的预脱色效果最明显;最佳脱色条件为:湿法浓磷酸和柴油的质量比为5:1、萃取分离时间1 h,活性炭的用量为湿法磷酸质量的1.5%、活性炭脱色时的温度为60℃、脱色时间为30 min,采用目测法观察,湿法磷酸从黑色基本变成无色;湿法稀磷酸和柴油的质量比为13:1、萃取分离时间为20 min,活性炭的用量为湿法磷酸质量的0.25%、活性炭脱色温度为60℃、脱色时间为30 min,湿法稀磷酸从黑色变成无色.

**关键词:**湿法磷酸;黑色;柴油;脱色

**中图分类号:**TQ126.3<sup>+</sup>5

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.03.003

## 0 引 言

湿法磷酸因矿源的不同,而呈现出不同的颜色.净化湿法磷酸必经的工序中有脱色工序.净化湿法磷酸现使用的脱色方法普遍是采用活性炭脱色法<sup>[1-3]</sup>,也有采用活性炭和双氧水结合脱色的工艺<sup>[4]</sup>,国外在湿法磷酸脱色方面主要采用化学絮凝法或光氧化法,并与吸附法等复合组成多级处理工艺.所使用的原料湿法磷酸基本呈现深褐色或颜色更浅一些的酸.以我公司生产出来的黑色的湿法磷酸为原料,采用活性炭或活性炭、双氧水结合进行脱色试验,脱色效果并不理想.所以本实验在此基础上提出使用有机溶剂和活性炭复合处理的方法进行脱色.

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂与仪器

质量分数为46% ( $P_2O_5$ ) 左右的湿法浓磷酸、质量分数为28% ( $P_2O_5$ ) 左右的湿法稀磷酸取自磷酸车间;圆柱状的活性炭工业级;柴油,工业级;四氯化碳,分析纯;氯仿,分析纯;78-1型磁力加热搅拌器,江苏泰县分析仪器厂生产;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,武汉科尔仪器设备有限公司生产;N723型分光光度计,上海精科生产;孔径96 μm微米的标准筛.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 活性炭的准备

活性炭研磨,过孔径

96 μm的标准筛,备用.

**1.2.2 有机溶剂预脱色实验** 按照一定的质量比例称取湿法磷酸和有机溶剂,在梨形分液漏斗中充分振摇混合、静置、分离.目测法观察分离出的酸相颜色变化.取一定量的预脱色前后的酸分别用容量瓶配制成相同浓度的溶液,用分光光度计测其吸光度.将预脱色前的湿法磷酸的吸光度记为 $A_0$ ,预脱色后的酸样的吸光度记为 $A_1$ ,则脱色率为 $(A_0 - A_1)/A_0$ .

**1.2.3 活性炭脱色实验** 用小烧杯称取一定量的预脱色酸样和不同量的活性炭,放入大烧杯中,大烧杯中加水,用磁力加热搅拌器进行加热搅拌,温度计放在大烧杯中进行控温.用真空泵进行抽滤.目测法观察脱色后酸的颜色变化.

**1.2.4 脱色后酸样的分析** 酸样组分分析参考GB/T 13551-1995《磷矿石和磷精矿化学分析方法》和GB/T 2091-2003《工业磷酸》.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 四氯化碳和氯仿为萃取剂

选用常规萃取溶剂四氯化碳和氯仿分别进行预脱色,有机相在下层,酸液在上层,振摇力度尽量大,经过三级萃取,采用目测法观察,酸液的颜色变成黑褐色,脱色效果不明显;

分别使用四氯化碳和氯仿进行萃取,两相静置分离的时间均需4 d左右,分离出来的有机相均呈膏状.分别经过四氯化碳和氯仿三级处理过的

收稿日期:2012-02-29

作者简介:周晶晶(1984-),女,湖北随州人,助理工程师,硕士.研究方向:磷化工.

酸,再经过活性炭在加热的条件脱色,酸的颜色基本无变化。

## 2.2 柴油为萃取剂

选用柴油对湿法浓磷酸进行预脱色,有机相在上层,酸液在下层,用力充分振摇,经过一级萃取,采用目测法观察,两相基本分离,酸液的颜色变成桔黄色,脱色效果明显。柴油相中悬浮黑色絮状物。见图 1

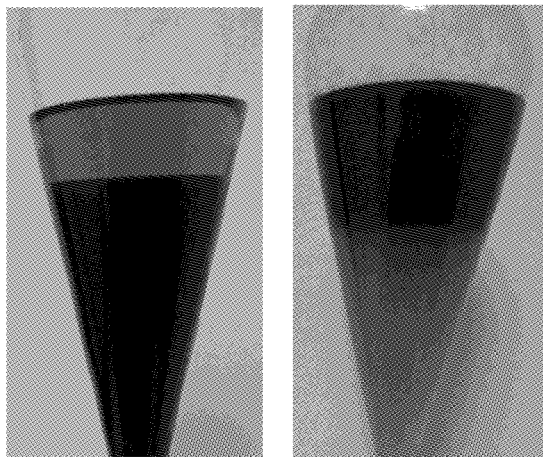


图 1 用柴油对工业湿法浓磷酸预脱色前后对比照片

Fig. 1 Photos p with reliminary decoloration wet-process phosphoric acid before and after

湿法磷酸经过柴油预脱色后颜色由黑色变为桔黄色,预脱色酸在空气中自然放置几天,酸的颜色由桔黄色慢慢变为暗红色,接近柴油的颜色。这可能是因为柴油是由碳氢化物组合而成,其主要成分是 10 ~ 22 个碳元素的链烷烃、环烷烃或芳香烃,其中芳香烃中有一类是一种在空气中易被氧化变色的物质,柴油在萃取磷酸时,分离不完全,使得酸中残存一些有机物质,在空气中氧化变色。

湿法浓磷酸和柴油在不同质量比下,两相基本分离时间和通过目测法观察两相基本分离时酸的颜色变化见表 1。

表 1 湿法浓磷酸和柴油在不同质量比下预脱色酸的颜色变化

Table 1 Bleaching acid color changes of wet concentrated phosphoric acid and diesel oil in different mass ratio

序号	浓磷酸/柴油	两相基本分离时间/min	预脱色后酸颜色
1	20:2	90	黑色
2	20:3	60	黑褐色
3	20:4	50	黄色
4	20:5	45	桔黄色
5	20:6	30	桔黄色

使用分光光度计在 459 nm 处测得湿法浓磷酸和柴油在不同质量比下的脱色率见图 2。从图 2 中可知,当湿法磷酸和柴油的质量比达到 20:5 的

情况下,脱除率基本不变,但是从吸光度上讲,脱除效果不明显,只有 27.5%。这可能跟脱色酸中含有的有机物有关,因为柴油的成分复杂,含有多种吸光物质,影响吸光度的准确测定。

湿法浓磷酸和柴油的质量比在 20:4 的情况下,两相基本分离的时间和基本分离后酸的颜色和两者质量比在 20:5、20:6 的情况下,颜色基本一样。根据分光光度法和目测法,以酸的颜色脱除情况为基准,确定湿法磷酸和柴油的最佳萃取质量比为 5:1。

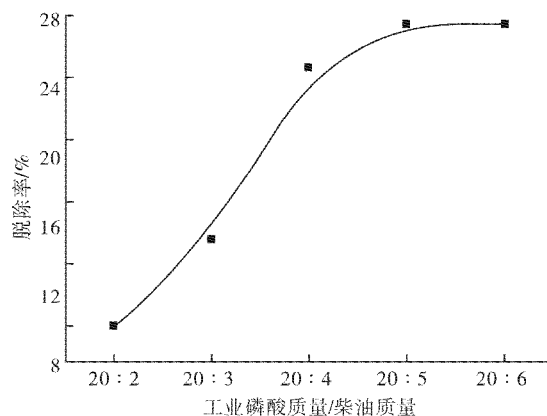


图 2 湿法浓磷酸和柴油不同质量比下的脱除率

Fig. 2 Desulfurization rate in the different mass ratio of tindustrial wet-process phosphoric acid to diesel oil

使用活性炭对预脱色后的湿法浓磷酸进行进一步脱色,湿法浓磷酸的预脱色酸在 60 ℃ 和 1.5 h 下,加入不同量的活性炭,脱色效果见表 2。通过目测法可知,在活性炭的含量在 1.5% 以上可将酸的颜色完全脱除。

表 2 不同用量的活性炭对湿法浓磷酸的预脱色酸二次脱色效果

Table 3 Effect of secondary decolorization with different dosage of activated carbon in wet concentrated phosphoric acid

序号	活性炭用量/%	二次脱色酸颜色
1	0.5	灰黑色,不透亮
2	1	灰色,不透亮
3	1.5	无色,不透亮
4	2	无色,稍透亮
5	2.5	无色,稍透亮

从表 2 中可知,活性炭的用量达到 1.5% 以后,酸的颜色脱除明显。但是酸的透明度低,还略带一些颜色。这主要因为酸中含有金属杂质,各种金属杂质在酸中存在的形式复杂,会随着酸的温度的降低和静置存放的时间的延长而慢慢沉析出来,酸的透明度也会随着这些继沉淀盐的析出而慢慢提高。活性炭脱色后是趁热过滤,在热酸中盐的

溶解度大,待冷却后慢慢沉析出来,使得酸的透明度降低.在湿法浓磷酸和柴油的质量比 5:1、活性炭的用量 1.5% (质量分数,下同)、温度 60 ℃ 和 1.5 h 的条件下进行脱色,待活性炭脱色完冷却后抽滤.采用目视法观察,经过活性炭脱色的酸的透明度明显提高.这是因为脱色酸中盐的含量降低了.

在 60 ℃ 和 1.5% 活性炭用量的情况下,改变脱色时间,经过抽滤,通过目测法观察,经过脱色过滤的预脱色酸的颜色变化情况,见表 3.

表 3 不同脱色时间对湿法浓磷酸的预脱色酸二次脱色效果

Table 3 Effect of different decolorization time of activated carbon in wet concentrated phosphoric acid

序号	脱色时间/min	二次脱色酸颜色
1	10	桔黄色
2	20	浅黄色
3	30	无色
4	40	无色
5	50	无色

从表 3 中可知,在相同温度和相同的活性炭用量的情况下,脱色时间在 30 min 时就可以达到完全脱色的效果.

在 1.5% 活性炭用量和 30 min 脱色时间的情况下,改变温度,通过目测法,观察到,经过脱色过滤的预脱色酸的颜色变化情况,见表 4.

表 4 不同脱色温度对湿法浓磷酸的预脱色酸二次脱色效果

Table 3 Effect of different decolorization temperature of activated carbon in wet concentrated phosphoric acid

序号	温度/℃	二次脱色酸颜色
1	10	浅黄色
2	30	浅黄色
3	50	基本无色
4	70	无色
5	90	无色

从表 4 中可知,在 50 ℃ 时基本可以达到基本无色,但是所使用的加热搅拌设备为电磁搅拌器,设备本身无控温装置,使用温度计将温度控制在大致范围.脱色温度可定为 60 ℃ 达到完全脱色的效果.

以湿法浓磷酸为原料,使用传统法生产磷酸二铵;以湿法稀磷酸为原料,使用料浆法生产磷酸一铵.本公司以生产磷酸二铵为主,磷酸一铵为辅,黑色的湿法稀磷酸在本公司的用量也是较大的.以湿法稀磷酸为原料,使用柴油和活性炭进行脱色.

湿法稀磷酸和柴油在不同质量比下,两相基本分

离时间和通过目测法观察到酸的颜色变化,见表 5.

表 5 湿法稀磷酸和柴油在不同质量比下预脱色酸的颜色变化

Table 5 Bleaching acid color changes of wet rare phosphoric acid and diesel oil in different mass ratio

序号	稀磷酸/柴油	两相基本分离时间/min	预脱色后酸颜色
1	7:1	7	桔黄色
2	9:1	7	桔黄色
3	11:1	10	桔黄色
4	13:1	15	桔黄色
5	15:1	45	黑褐色

使用柴油对湿法稀磷酸进行脱色时,和湿法浓磷酸脱色相比,振摇的力度明显小,振摇时间短,两相基本分离速度也明显快.这是因为浓磷酸黏度较大,有机相分散困难.湿法稀磷酸和柴油的质量比在 13:1 的情况下,两相基本分离的时间和脱色酸的颜色与质量比 11:1 时一样.根据目测法,以酸的颜色变化为基准,确定湿法磷酸和柴油的最佳萃取质量比为 13:1.

同样的实验方法,在温度 60 ℃ 和脱色时间 30 min 的条件下,改变活性炭的用量,使用目测法,观察稀酸预脱色酸经过脱色、过滤后的颜色变化情况,见表 6.

表 6 不同用量的活性炭对湿法稀磷酸的预脱色酸二次脱色效果

Table 6 Effect of secondary decolorization with different dosage of activated carbon in wet phosphoric acid

序号	活性炭用量/%	二次脱色酸颜色
1	1.08	无色
2	0.6	无色
3	0.3	无色
4	0.12	基本无色
5	0.1	浅黄色

从表 6 中可知,当活性炭的用量为稀磷酸的 0.12% 时基本无色,根据情况稀磷酸的颜色脱除情况,将活性炭的用量定为 0.25%.

湿法稀磷酸的预脱色酸在使用活性炭进一步脱色时的搅拌时间和脱色温度,实验结果和湿法浓磷酸的预脱色酸在使用活性炭进一步脱色的基本一样.可以基本确定,湿法稀磷酸的最佳脱色条件为;柴油/湿法稀磷酸为 13:1、活性炭用量为湿法稀磷酸质量的 0.25%、活性炭脱色时间 30 min、脱色温度 60 ℃.

## 2.3 脱色前后酸样的主要组分变化

湿法稀磷酸的预脱色酸进一步脱色.湿法稀磷酸和柴油质量比为 13:1、活性炭用量 0.25%、

温度 60 ℃、脱色时间 30 min 的条件下,脱色酸样 的组分分析,见表 7.

表 7 酸样的主要组分分析

Table 7 Analysis results of main component of wet-process phosphoric acid

酸样	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /%	MgO/%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%	SO <sub>3</sub> /%	含固量/%	F/%
稀酸	28.33	1.07	0.62	0.91	2.44	0.06	1.18
预脱色酸	30.57	1.06	0.62	0.90	2.48	0.12	1.18
活性炭脱色酸	27.50	1.03	0.65	0.98	2.65	0.12	1.18

注:表中数值为质量分数.

从表 7 中可知,酸样中的主要成分在脱色前后,变化不是很大,说明使用柴油和活性炭联合脱色的方法,对 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的损失比较小.但是预脱色酸中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 质量分数相对原料酸中的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 质量分数有所上升,经过活性炭脱色后有所下降;预脱色酸和活性炭脱色酸中的含固量均比原料酸中的含固量高出 1 倍;其他组成成分基本不变.可能是因为柴油中的一些成分在酸样中起到了一种絮凝剂的作用,将酸样中的细小的固体物质凝聚呈体积更大的团块,随着柴油浮在上面,留在了有机相中而被分离出来.萃取后的有机相在放置一段时间后,分为三层,最下层为桔黄色的湿法磷酸,中间呈带有很多孔洞的黑色团块,最上层是呈蓝紫色的有机溶剂.这个现象也说明了柴油在酸样中起到了絮凝剂的作用,从而除去酸样中的黑色固体物质,这也说明了酸样的黑色是由酸样中的固体物质引起的.固体物质被除去后 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 有少许上升,是正常现象;含量上升可能是柴油中的一些物质的引入,导致酸样中含固量上升.

### 3 结 语

在相关研究的基础上,针对本公司黑色的湿法磷酸,采用柴油预脱色和活性炭进一步脱色的方法,实现了对黑色湿法磷酸的脱色,但是此方法中产生的有机相萃取物还未找到处理的方法,还有很多问题有待解决才能实现工业化.

#### 参考文献:

- [1] 郭昌明,黎铨海,刘丽芬,等. 湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺脱色因素研究[J]. 无机盐工业,2009,41(2):27-29.
- [2] 杨略,费斌,余响林,等. 改性活性炭用于湿法磷酸脱色的研究[J]. 当代化工,2011,40(1):38-40.
- [3] 李燕凤,李军,许晨,等. 活性炭脱除湿法磷酸色素的研究[J]. 无机盐工业,2008,40(3):52-54.
- [4] 陈亮,李军,钟本和. 浓缩湿法磷酸脱色研究[J]. 无机盐工业,2005,37(7):21-22.

## Application of organic solvent in decoloration of wet-process phosphoric acid

ZHOU Jing-jing, JIANG Zhen-sheng, LI Ling

(Hubei Dayukou Chemical Ltd., Zhongxiang 431910, China)

**Abstract:** The black wet-process phosphoric acid was discolored by separately using carbon tetrachloride, chloroform, diesel oil, then using activated carbon. The experimental results showed that the effect of decolorization with diesel oil was the most obvious; the best decoloration conditions of wet-process phosphoric acid were: the mass ratio of wet-process phosphoric acid to diesel oil was 51:1, the time of extraction and separation was 1 h, the amount of activated carbon was 1.5%, the temperature was 60 ℃, and the decoloring time was 30 min. Under those conditions, the color of black wet-process phosphoric acid was from black to colorless with eye-measurement observation. The best decoloration conditions of wet rare phosphoric acid are the mass ratio of wet rare phosphoric acid to diesel oil is 13:1, the time of extraction and separation was 20 min, the dosage of activated carbon for wet-process phosphoric acid is 0.25%, the temperature is 60 ℃, and the decoloring time is 30 min; under those conditions, the color of wet rare phosphoric acid is from black to colorless.

**Key words:** wet-process phosphoric acid; black; diesel oil; decoloration

本文责任:张 瑞