

# The Thermodynamic Study on Phosphate Extraction Accompanying Crystallization

Wen Zhang, Conghui Liu, Guodong Wang, Yong Ma\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Email: zhang\_wen@163.com, 2496242633@qq.com, 805700975@qq.com, \*mayong@lyu.edu.cn

Received: Nov. 18<sup>th</sup>, 2017; accepted: Dec. 5<sup>th</sup>, 2017; published: Dec. 12<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

The research for associated Tri-Butyl-Phosphate (TBP) extraction phosphoric acid crystallization process is carried out. And the results can make the process clearly. The solubility of phosphoric acid in TBP, Metastable Zone Width (MZW) and cooling rate and concentration of phosphoric acid are investigated for the influence and behavior of this process. The results show that the MZW data increases with the increasing cooling rate. It shows the similar behavioral changes with phosphoric acid in water.

## Keywords

TBP, Phosphoric Acid, Thermodynamic

# 磷酸萃取伴生结晶的热力学研究

张 文, 刘聪慧, 王国栋, 马 勇\*

临沂大学化学化工学院, 山东 临沂

Email: zhang\_wen@163.com, 2496242633@qq.com, 805700975@qq.com, \*mayong@lyu.edu.cn

收稿日期: 2017年11月18日; 录用日期: 2017年12月5日; 发布日期: 2017年12月12日

## 摘 要

本文对磷酸在TBP中萃取伴生结晶过程的研究, 对该过程有了初步了解和认识。研究了磷酸在TBP中的溶解度、介稳区宽度及降温速率和磷酸浓度变化对该过程的影响及变化行为。结果表明, 随着降温速率的增加, 介稳区宽度相应增大, 这个变化和磷酸在水溶液中介稳区宽度变化类似。

\*通讯作者。

## 关键词

TBP, 磷酸, 热力学

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

传统的湿法磷酸净化是用有机溶剂萃取, 后洗涤反萃, 得到净化的磷酸[1]。经多次萃取净化后的磷酸可达工业级标准, 如若再进一步提纯, 需要进行结晶操作, 工艺繁琐、流程较长且效率不高[2]。本研究在溶剂萃取净化的基础上, 提出了一种新方法, 可以实现萃取过程中伴生结晶的产生, 以期同时达到溶剂萃取和结晶净化的双重功效。其基本思路为辅以外加诱导, 在萃取单元中促使系统产生磷酸结晶, 实现单元操作中磷酸的进一步净化。具体做法为: 将萃取相冷却后诱导结晶, 分离处理晶体, 得到纯度较高的磷酸产品。新方法的特点在于, 将萃取和结晶在同一个单元操作中完成, 缩短了工艺流程, 降低了分离提纯的费用, 同时净化的效率得到了提升[3] [4]。

## 2. 萃取伴生结晶的热力学研究

研究磷酸萃取伴生结晶过程, 需要掌握一定的基础数据, 包括结晶热力学和结晶动力学数据等[5]。本研究首先需要明确该过程的基本热力学数据, 这主要指的是溶解度。

### 2.1. 磷酸在 TBP 中的溶解度

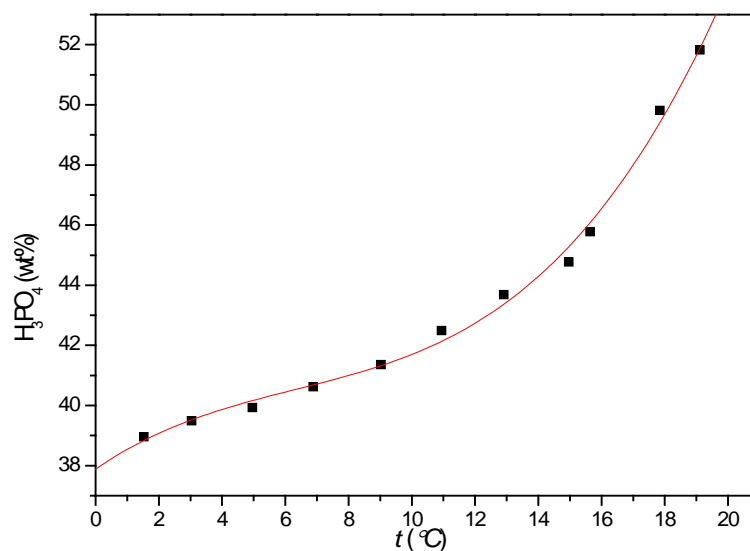
溶解度的测量有两种方法, 一种方法是静态法, 另一种方法是动态法。静态法是指取饱和固液混合物(混合物含有过量未溶解的晶体)置于结晶器中, 充分搅拌条件下, 于一定温度下恒温一段时间, 至待测物系达到完全溶解结晶平衡状态。关闭搅拌静置, 取固液混合物的上清液检测浓度, 即可得在此温度下物质的溶解度数据。改变温度, 重复上述步骤即可得不同温度条件下对应的物质一系列溶解度数据。

动态法的做法则不同, 同样取饱和固液混合物置于结晶器中, 充分搅拌条件下恒温一段时间达到固液平衡后, 以一恒定升温速率缓慢升温, 至混合物中固体消失(由激光透射功率达到最大判断), 记录下此时对应溶液的温度, 同时取样检测溶液浓度, 即可得此温度下对应的物质溶解度数据。改变浓度(加水或者加半水磷酸晶体)重复以上步骤, 即可得不同温度条件下对应的物质一系列溶解度数据[6]。

本研究采用下述方法测量磷酸在磷酸三丁酯(TBP)中的溶解度:

- 1) 首先制备磷酸的 TBP 溶液。保持一定温度, 磷酸和 TBP 在搅拌条件下混合均匀, 达到液液平衡, 静置分层(辅以离心机离心)。移去水相, 得到的油相即为磷酸的 TBP 溶液。
- 2) 将所制得的溶液转入结晶器中(S212-500 mL 型), 采用静态法测量磷酸在 TBP 中的溶解度。取约 5~10 wt% 的晶种, 加入制得的溶液中, 恒定温度  $T_1$  下搅拌 5~6 h, 至液固达到平衡, 分析此时液相中磷酸的浓度, 即可得温度  $T_1$  下磷酸在 TBP 中的溶解度。
- 3) 改变温度  $T_2$ , 重复步骤 2 的操作, 即可得到温度  $T_2$  下磷酸在 TBP 中的溶解度。继续改变温度, 可得到一系列溶解度数据。

溶解度随温度变化数据及曲线见表 1 和图 1。可以看到, 在测量温度范围内(0.95°C~19.11°C)溶解度



**Figure 1.** Solubility for phosphoric acid in TBP. ■ experimental data; Polynomial fitting curve

**图 1.** 磷酸在 TBP 中的溶解度曲线

**Table 1.** Solubility data for phosphoric acid in TBP at temperature  $t$  and pressure  $p = 0.1$  MPa

**表 1.** 磷酸在 TBP 中的溶解度数据

$t/^\circ\text{C}$	100x/mass fractions	$t/^\circ\text{C}$	100x/mass fractions
1.53	38.96	12.91	43.68
3.04	39.49	14.97	44.77
4.96	39.93	15.64	45.78
6.89	40.62	17.85	49.81
9.03	41.36	19.11	51.82
10.94	42.49		

<sup>a</sup>Standard uncertainties  $u$  are  $u(t) = 0.05^\circ\text{C}$ ,  $u(p) = 3$  kPa,  $u(x) = 0.03\%$

随温度升高而增大，这种变化趋势符合文献的记载。

依据所得实验数据，可得到一个该体系溶解度的多项拟合公式(1)，

$$x = 0.00381 \times t^3 - 0.0725 \times t^2 + 0.725t + 37.88 \quad (1)$$

这里  $t$  是温度，单位  $^\circ\text{C}$ ， $x$  表示此温度下磷酸在 TBP 中的浓度。该拟合式的相关系数为 0.9955，这表明该多项式拟合是比较精确的。和磷酸在水溶液中的溶解度数据相比，磷酸在 TBP 中的溶解度较小[7]。

实验数据和由公式计算数据点之间的相对标准偏差由公式(2)计算，得相对标准偏差为 0.064。

$$\sigma = \left\{ \left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{x^{\text{expt}} - x^{\text{calc}}}{x^{\text{expt}}} \right)^2 \right] / N \right\}^{1/2} \quad (2)$$

这里  $N$  是实验点数， $x^{\text{calc}}$  指的是由公式(2)计算得到的数值， $x^{\text{expt}}$  表示溶解度的实验数据。

## 2.2. 磷酸在 TBP 中的介稳区

本研究中采取激光透射法测量磷酸在 TBP 溶液中的介稳区宽度，实验装置见图 2，介稳区宽度(MZW)

定义见公式(3):

$$\Delta T_{\max} = t^* - t^n \quad (3)$$

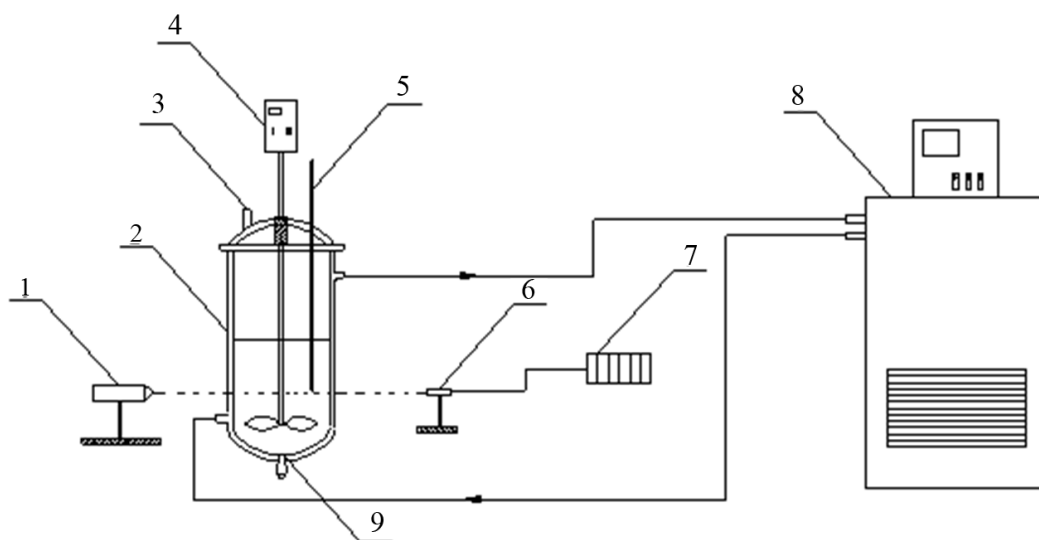
这里是  $t^*$  平衡温度,  $t^n$  代表成核温度即爆发结晶时对应的饱和溶液温度, 所得介稳区宽度数据见表 2。

从表中可看到, 随着降温速率的增加, 介稳区宽度相应增大, 这个变化和磷酸在水溶液中介稳区宽度变化类似。然而它也有和磷酸水溶液不同的性质, 表现在随着磷酸在 TBP 溶液中浓度的降低, 其介稳区宽度反而呈现增加的变化, 但是这种变化趋势和 3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮+水系统相似[8]。

### 3. 结论

萃取伴生结晶提纯湿法磷酸新方法的提出, 丰富了化工分离的手段, 为萃取净化其他物质提供了一个有益的参考借鉴。本项目主要涉及新方法的基础应用研究, 重点从理论、工艺上系统分析, 构建萃取伴生结晶的基础应用框架, 为新方法的工业应用提供技术储备和科技支撑。

本文对磷酸在 TBP 中萃取伴生结晶过程的研究, 对该过程有了初步了解和认识。研究了磷酸在 TBP 中的溶解度、介稳区宽度及降温速率和磷酸浓度变化对该过程的影响及变化行为。结果表明, 随着降温



**Figure 2.** Schematic diagram for MZW and solubility measurements. 1) Laser generator; 2) Crystallizer; 3) Feeding injector; 4) Stirring motor; 5) Thermometer; 6) Laser signal receiver; 7) Signal display; 8) Thermostat; 9) Material outlet

**图 2.** 介稳区宽度测量装置。1) 激光发生器; 2) 结晶器; 3) 晶种加入口; 4) 搅拌器; 5) 温度计; 6) 激光信号接收器; 7) 信号显示器; 8) 低温冷却器; 9) 物料出口

**Table 2.** MZW data for phosphoric acid in TBP

**表 2.** 磷酸在 TBP 中介稳区数据

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 100x/ mass fractions	$\Delta T_{\max}/^{\circ}\text{C}$			
	3 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	6 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	12 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$	24 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$
51.82	3.83	4.27	5.05	6.26
45.78	4.19	4.78	5.62	6.99
44.42	5.51	6.17	7.65	8.93
43.06	9.68	11.53	14.00	15.66

速率的增加,介稳区宽度相应增大,这个变化和磷酸在水溶液中介稳区宽度变化类似。

## 致 谢

本研究获临沂大学大学生创新创业训练计划项目(编号 201610452067)和临沂大学化学工程与工艺专业创新创业优秀教学团队项目资助。

## 参考文献 (References)

- [1] 杨建中,李志祥. 湿法磷酸的净化技术[J]. 磷肥与氮肥, 2004, 19(6): 13-17.
- [2] 保英莲,张志强. 正庚醇净化湿法磷酸的工艺研究[J]. 盐业与化工, 2015, 44(5): 13-16.
- [3] 吴磊. 金属材料在湿法磷酸净化中的适应性研究[J]. 化工管理, 2015(21): 110-111.
- [4] 叶长文,李军,孙毅. 正辛醇+煤油混合溶剂萃取净化湿法磷酸工艺研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(11): 18-19.
- [5] Ye, C.W. and Li, J. (2013) Wet Process Phosphoric Acid Purification by Solvent Extraction Using N-Octanol and Tri-butylphosphate Mixtures. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **88**, 1715-1720. <https://doi.org/10.1002/jctb.4023>
- [6] Radhika, S., Kumar, B.N. and Kantam, M.L. (2011) Solvent Extraction and Separation of Rare-Earths from Phosphoric Acid Solutions with TOPS 99. *Hydrometallurgy*, **110**, 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.08.004>
- [7] Sadeddin, K. (2011) Extraction of Cadmium from Phosphoric Acid by Trioctylphosphine Oxide/Kerosene Solvent Using Factorial Design. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **55**, 45-48. <https://doi.org/10.3311/pp.ch.2011-2.01>
- [8] Wang, B.M., Qi, Y.B., Jia, X.H. and Luo, J.H. (2012) Phosphoric acid Purification by Suspension Melt Crystallization: Parametric Study of the Crystallization and Sweating Steps. *Crystal Research and Technology*, **47**, 1113-1120. <https://doi.org/10.1002/crat.201200178>

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>  
期刊邮箱: [japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)