

湿法磷酸一步法脱色脱氟的工艺研究

摘要

湿法磷酸脱氟是磷酸企业重要的生产流程，要获得高品质磷酸或磷酸盐，必须对原料磷酸进行脱色脱氟处理。探索高效、低耗、操作简单、设备投资少的湿法磷酸脱色脱氟工艺，将对今后湿法磷酸生产产生良好的推动作用，为人类生产生活做出积极的贡献。

本研究中，采用粉状活性炭和碳酸钠作为湿法磷酸的脱色剂和脱氟剂，在水浴加热和搅拌的条件下进行反应和沉降，采用 Gore 膜为过滤介质代替通常使用的化纤滤布对净化后的湿法磷酸进行过滤，通过正交试验分析了各因素对脱色脱氟影响的大小；通过单因素实验，研究了反应温度、反应时间、活性炭添加量、碳酸钠添加量、静置时间和活性炭种类等因素对脱色脱氟的影响规律。

通过实验，得到以下结论：

(1) 湿法磷酸一步法脱色脱氟是可行的。在反应温度、反应时间、活性炭添加量、碳酸钠添加量、静置时间和活性炭种类等因素的优化条件下，湿法磷酸的脱色率可达 90%；脱氟率可达 80%。

(2) 活性炭不仅具有较好的脱色作用，也具有较好的脱氟作用，能与脱氟剂起到正交互作用。

(3) 采用工业级粉状活性炭和碳酸钠作为脱色剂和脱氟剂，以 Gore 膜为过滤介质，综合考虑生产实际，得到净化工业湿法磷酸的较佳工艺条件为：反应温度 70℃、反应时间 90min、活性炭添加量为湿法磷酸处理质量

的 0.3%，碳酸钠添加量为湿法磷酸处理质量的 2%，静置时间为 1 天。在此条件下，经处理后的湿法磷酸澄清透明，色度与热法磷酸接近，含氟量可达 0.03mg/ml 以下。

(4) 在湿法磷酸一步法脱色脱氟较优工艺条件下，磷酸损失量基本可控制在 6%左右。

(5) 本工艺具有高效、低耗、操作简单、设备投资少等特点，适合中小企业对湿法磷酸进行深加工。

(6) 采用分光光度法测定磷酸色度是可行的，它比原有的目视对比法更能直观地反映色度的变化规律和量比结果，具有操作简便、表征直观等特点。

关键词：湿法磷酸 脱色 脱氟 工艺 研究

STUDY OF SINGLE-STEP DECOLORIZATION AND DEFLUORINATE TECHNOLOGY OF WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID

Abstract

The decolorization and defluorinate of wet-process phosphoric acid is important production process of the phosphoric acid enterprise, and raw material the wet-process phosphoric acid must be carried on decolorization and defluorinate in order to obtain the high quality phosphoric acid or the phosphate. To explores a technology of decolorization and defluorinate of wet-process phosphoric acid with higher efficiency, lower consumption, operation easily and fewer investment of equipments, it will have a good impetus function to the wet-process phosphoric acid production in the future, and have a positive contribution of human life.

In this study, it is decolorized and defluorinated of wet-process phosphoric acid by the powdery active carbon and the sodium carbonate, reactions and sedimentations under condition of water bath and agitation, the purified wet-process phosphoric acid is filtrated by Gore membrane insteaded of normally used filtration cloth. Through the orthogonal experiment, the effect abilities of six factors were studied; through single factor experiment, the effect laws of reaction temperature, reaction time, dosage of active carbon, dosage of Na_2CO_3 , sedimentation time and type of active carbon were determined about the decolorization and defluorinate.

These following conclusions were drawn on the basis of the experiments:

(1) It is feasible to use active carbon and Na_2CO_3 to single-step decolorization and defluorinate of wet-process phosphoric acid. In this method, the decolorization rate can reaches 90% and the defluorinate rate can reaches 80% on the best technical conditions of the effect laws of reaction temperature, reaction time, dosage of active carbon, dosage of Na_2CO_3 , sedimentation time

and type of active carbon.

(2) The active carbon have not only quite good affect of decolorization, but also have quite good affect of defluorination, and have orthogonal interaction with the defluorinate.

(3) Considering the practical production, and the powdery active carbon and Na_2CO_3 were used to the composition of decolorization and defluorinate, the best technical conditions are: reaction temperature 70°C, reaction time 90min, dosage of active carbon 0.3%, dosage of Na_2CO_3 2% and sedimentation time 1 day. At the condition, the phosphoric acid is clear and transparent, the chromaticity is close to the hot- process phosphoric acid, and quantity of fluorine decline to 0.03mg/ml.

(4) The phosphoric acid damage rate about 6% in the method of single-step decolorization and defluorinate of wet-process phosphoric acid.

(5) The technology has some characteristics of higher efficiency, lower damage rate of energy, operation easily and fewer investment of equipments, it is fit to deeply processing by small and medium-sized enterprises.

(6) It is feasible to use the spectrophotometer determination phosphoric acid' chromaticity, it has more intuitionist to reflect the change rule of chromaticity and the result of quantity compare than the original visual correlation method, and have characteristics of operation easily and express intuitively.

KEY WORDS: Wet-process phosphoric acid decoloration
 defluorination Technology study

广西大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是在导师指导下完成的，研究工作所取得的成果和相关知识产权属广西大学所有，本人保证不以其它单位为第一署名单位发表或使用本论文的研究内容。除已注明部分外，论文中不包含其他人已经发表过的研究成果，也不包含本人为获得其它学位而使用过的内容。对本文的研究工作提供过重要帮助的个人和集体，均已在论文中明确说明并致谢。

论文作者签名： 

2006年12月12日

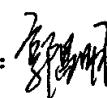
学位论文使用授权说明

本人完全了解广西大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，即：
按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版本；
学校有权保存学位论文的印刷本和电子版，并提供目录检索与阅览服务；
学校可以采用影印、缩印、数字化或其它复制手段保存论文；
在不以赢利为目的的前提下，学校可以公布论文的部分或全部内容。

请选择发布时间：

即时发布

解密后发布

论文作者签名：  导师签名：  2006年12月12日

前言

磷酸的工业生产方法有两大类：一类是热法生产，制得的产品称为热法磷酸，当前的热法磷酸都是采用电炉法生产单质磷，而后再氧化制成磷酸，故又称电热法磷酸。另一类是湿法生产，主要是用盐酸、硫酸和氟硅酸等无机酸分解磷矿制成磷酸，产品称为湿法磷酸。热法磷酸虽能满足制取高纯度磷酸的要求，但热法磷酸所耗的热能大约是湿法磷酸的3.4倍，电能大约是13.4倍，而且其生产过程中产生的粉尘及有害气体会对环境造成较大污染^[1,2,3]。近年来，由于煤、电等能源短缺问题日益突出，磷酸生产能耗问题严重困扰着热法磷酸生产企业。湿法磷酸具有能耗少、设备简单、操作管理方便、生产成本低等特点，且生产中可回收铀、钒等稀有元素^[4,5]，每生产1吨的P₂O₅磷酸资源利用率比热法磷酸少耗磷矿约20%^[2]。同时，近年来硫磺供应充足，硫酸价格连年下降，导致湿法磷酸生产成本也持续下降。因此，通过净化湿法磷酸制取高纯磷酸和精细磷酸盐的湿法磷酸生产技术的研究开发越来越受关注^[6,7]。

氟是磷矿组成的主要成分，通常是与磷矿的P₂O₅含量按一定的比例存在，在湿法磷酸生产过程中，磷矿中的氟有55%~65%进入产品湿法磷酸中^[8]，工业湿法磷酸中含氟约占0.5~2.5%（质量比）。氟对人畜的毒害较大，如果饲料中的氟过量，则有可能引起畜、禽和鱼类中毒，进而影响人体健康^[9,10]。此外，由于磷矿成矿地质条件及选取添加有机浮选剂，使磷矿含有一定的有机杂质，导致湿法磷酸呈现一定颜色。为了避免有机杂质对溶剂萃取的影响，保证磷酸后续产品的色泽正常，应对其进行脱色处理^[6,11]。

通过检索文献资料发现，目前国内外对湿法磷酸进行脱色的研究和报道很少，湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺研究还是一个比较新的研究领域。通过对部分磷酸生产企业的调研，发现相当多企业在净化湿法磷酸生产中，大多采用分步除杂净化工艺。因湿法磷酸中含杂质种类较多，造成净化工艺流程较长，操作复杂，磷酸损失率较高，企业设备投资大，耗能较多，经济效益不明显。

湿法磷酸在净化技术上有较大难度。目前，世界上只有为数不多的工业化装置在运行，国内则处于研究阶段，尚未实现工业化^[12]。现以广西柳州某化工厂生产的湿法磷酸为研究对象，进行脱色和脱氟研究，力图寻找一条具有高效、低耗、操作简单、设备投资少等特点的生产工艺，在湿法磷酸净化过程中实现一步法脱色脱氟，使经过脱色脱氟处理后的湿法磷酸色度和含氟量均有较大程度降低，为磷酸企业在湿法磷酸净化方面提供有力的技术支持。

此外，湿法磷酸色度的测定目前基本上采用与基准试样对比的定性方法。这种方法只适用于判断产品是否达到某一标准，但不能量化，且人为因素造成的偏差较大，色度的表征方法也不够直观。如果能找到一种能量化磷酸色度的检测方法，将对研究磷酸脱

色变化规律有重大的意义，对湿法磷酸生产企业提高生产效率，确保磷酸质量也会产生积极的促进作用。

第一章 文献综述与研究设想

1.1 磷矿和湿法磷酸

1.1.1 磷矿

现代湿法磷酸生产中，磷的主要来源是天然磷矿。按照矿石的成因不同，磷矿可分为沉积岩、沉积变质岩、内生岩浆和生物堆积物等四种。我国磷矿主要属于沉积型磷块岩，大部分集中在西南、中南地区，其中云南、贵州、四川、湖北及湖南五省的磷矿约占全国储量的 70%，已成为我国重要的磷矿基地。湿法磷酸生产时，为了稳定操作运行，提高技术经济指标，增加企业的经济收益，通常都愿意采用品位高、杂质少、质量稳定的磷矿作原料。企业生产规模愈大，使用精料的必要性也愈大。磷矿的品位是指 P_2O_5 含量，品位愈高，生产的经济效益也愈大；磷矿中含有杂质的数量和种类很多，通常所提到的杂质是指“有害杂质”即铁、铝、镁的含量，这些有害杂质会严重地影响磷酸的生产及其质量。要求磷矿的质量稳定主要是指生产操作及控制而言，企业的规模愈大，单位时间内磷矿的需要量愈多，对磷矿质量稳定性的要求也愈严格；否则，有秩序地正常生产运行就难以维持^[13,14]。

用于湿法磷酸生产的磷矿总是力求提高 P_2O_5 品位的，但是鉴于世界性磷矿的贫化，目前一般要求是：在杂质含量符合规定的前提下，品位大于 68~70%BPL (31.11~32.03% P_2O_5) 即可。对于湿法磷酸企业的经营者来说，磷矿 P_2O_5 品位的高低，主要是经济因素。磷矿品位愈低，生产单位的经济指标也愈低，其中包括反应槽的容积利用系数、过滤机的生产强度，设备的动力消耗指标以及消化剂的用量指标等都将降低，也就是说企业的产量将降低^[13]。

1.1.2 湿法磷酸

从广义上说，凡是用酸分解磷矿制成的磷酸，都可统称为湿法磷酸。用硫酸分解磷矿石已经有一个多世纪的历史，因其工艺较简单，分离效果好，得酸率较高，所以现代湿法磷酸企业大多采用硫酸生产湿法磷酸。因此，从狭义上说，通常所谓湿法磷酸实际上是指硫酸分解磷矿石后制得的磷酸而言。

湿法磷酸是一种混酸，一般在 30% P_2O_5 的湿法磷酸溶液中含 1~2% 的游离硫酸和 2% 的氟化物（以 HF 或 H_2SiF_6 形式存在）以及多种处在饱和甚至过饱和状态的离子和化合物，例如，当溶液中 SO_4^{2-} 浓度较低时，会有 $CaSiF_6$ 沉淀析出。此外，湿法磷酸中还悬浮有有机物和无机物杂质，这些杂质随着生产过程的方法及工艺条件不同有很大变异。在湿法磷酸静置一段时间后，会出现继沉淀，这些继沉淀主要是铁、铝的复合磷酸

第一章 文献综述与研究设想

1.1 磷矿和湿法磷酸

1.1.1 磷矿

现代湿法磷酸生产中, 磷的主要来源是天然磷矿。按照矿石的成因不同, 磷矿可分为沉积岩、沉积变质岩、内生岩浆和生物堆积物等四种。我国磷矿主要属于沉积型磷块岩, 大部分集中在西南、中南地区, 其中云南、贵州、四川、湖北及湖南五省的磷矿约占全国储量的 70%, 已成为我国重要的磷矿基地。湿法磷酸生产时, 为了稳定操作运行, 提高技术经济指标, 增加企业的经济收益, 通常都愿意采用品位高、杂质少、质量稳定的磷矿作原料。企业生产规模愈大, 使用精料的必要性也愈大。磷矿的品位是指 P_2O_5 含量, 品位愈高, 生产的经济效益也愈大; 磷矿中含有杂质的数量和种类很多, 通常所提到的杂质是指“有害杂质”即铁、铝、镁的含量, 这些有害杂质会严重地影响磷酸的生产及其质量。要求磷矿的质量稳定主要是指生产操作及控制而言, 企业的规模愈大, 单位时间内磷矿的需要量愈多, 对磷矿质量稳定性的要求也愈严格; 否则, 有秩序地正常生产运行就难以维持^[13,14]。

用于湿法磷酸生产的磷矿总是力求提高 P_2O_5 品位的, 但是鉴于世界性磷矿的贫化, 目前一般要求是: 在杂质含量符合规定的前提下, 品位大于 68~70%BPL (31.11~32.03% P_2O_5) 即可。对于湿法磷酸企业的经营者来说, 磷矿 P_2O_5 品位的高低, 主要是经济因素。磷矿品位愈低, 生产单位的经济指标也愈低, 其中包括反应槽的容积利用系数、过滤机的生产强度, 设备的动力消耗指标以及消化剂的用量指标等都将降低, 也就是说企业的产量将降低^[13]。

1.1.2 湿法磷酸

从广义上说, 凡是用酸分解磷矿制成的磷酸, 都可统称为湿法磷酸。用硫酸分解磷矿石已经有一个多世纪的历史, 因其工艺较简单, 分离效果好, 得酸率较高, 所以现代湿法磷酸企业大多采用硫酸生产湿法磷酸。因此, 从狭义上说, 通常所谓湿法磷酸实际上是指硫酸分解磷矿石后制得的磷酸而言。

湿法磷酸是一种混酸, 一般在 30% P_2O_5 的湿法磷酸溶液中含 1~2% 的游离硫酸和 2% 的氟化物 (以 HF 或 H_2SiF_6 形式存在) 以及多种处在饱和甚至过饱和状态的离子和化合物, 例如, 当溶液中 SO_4^{2-} 浓度较低时, 会有 $CaSiF_6$ 沉淀析出。此外, 湿法磷酸中还悬浮有有机物和无机物杂质, 这些杂质随着生产过程的方法及工艺条件不同有很大变异。在湿法磷酸静置一段时间后, 会出现继沉淀, 这些继沉淀主要是铁、铝的复合磷酸

盐^[13]。

磷矿的组成是湿法磷酸中多数可溶性杂质的主要来源，在沉积型及火山岩磷灰石中已鉴定出 50 余种化学元素，有些元素与磷矿石伴生很密切，因此用通常的富集方法很难加以除去。此外，磷矿富集时所用的药剂、加工时用的硫酸和设备的腐蚀、磨损等是引入杂质的次要来源^[13]。

2.2 湿法磷酸化学法脱氟技术及其研究进展

在湿法磷酸生产中常用的脱氟方法有浓缩法、化学法、萃取法和溶剂浮选法^[15]。溶剂萃取法在欧洲一些国家得到较广泛的应用，但其工艺并不简单，如果要确保从残余液中回收全部溶剂，将会使工艺变得十分复杂，而我国湿法磷酸杂质含量较高，加之有机溶剂昂贵，因此溶剂萃取法在国内难以实现工业化生产。目前国内企业对湿法磷酸脱氟应用较多的是化学法脱氟，其主要生产流程如图 1-1 所示。湿法磷酸化学法脱氟国内外研究比较多，但将脱氟与净化湿法磷酸的其他工艺流程结合起来研究的还比较少。

湿法磷酸化学法脱氟主要是基于湿法磷酸中氟的存在形态和某些氟化物溶解度低的特点来进行的，在脱氟工艺方面，已有的研究主要是考虑脱氟剂种类、脱氟温度、脱氟时间、脱氟剂添加量、pH 值、脱氟剂添加方式以及脱氟助滤剂和絮凝剂种类的选择等影响因素。

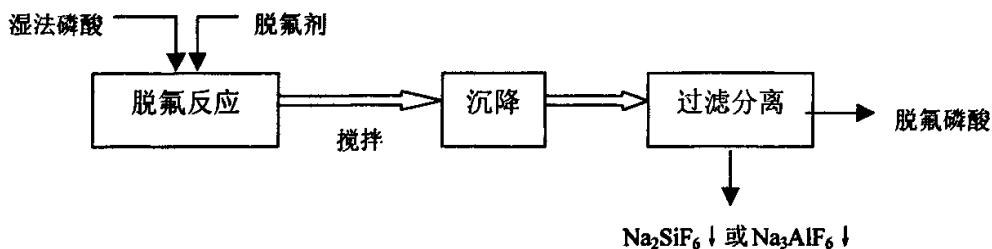


Figure 1-1 chemical disposal defluorination production process of Wet-process phosphoric acid

图 1-1 湿法磷酸化学法脱氟生产流程

2.2.1 氟的存在状态对脱氟率的影响

在制取湿法磷酸时，磷矿 $[Ca_3F(PO_4)_3]$ 中的氟在酸作用下首先形成 HF，它能与磷矿中所含的硅酸盐反应形成 SiF_6^{2-} 和少量 SiF_4 逸入气相。当湿法磷酸中有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 存在时， F^- 、 SiF_6^{2-} 会与之反应形成 FeF_x^{3-x} 和 AlF_x^{3-x} ($x=1, 2, \dots, 6$)。王励生^[16]通过研究，找出了 AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_4^- 、 AlF_5^{2-} 、 AlF_6^{3-} 等络离子在湿法磷酸中的稳定常数，及其随温度和磷酸浓度而变化的关系式，指出 AlF_x^{3-x} 络离子在磷酸溶液的分布与 F/Al 摩尔比和磷酸浓度 ($P_2O_5\%$) 有关，而温度对分布值的影响不大。当磷酸中以 AlF_6^{3-} 存在

盐^[13]。

磷矿的组成是湿法磷酸中多数可溶性杂质的主要来源，在沉积型及火山岩磷灰石中已鉴定出 50 余种化学元素，有些元素与磷矿石伴生很密切，因此用通常的富集方法很难加以除去。此外，磷矿富集时所用的药剂、加工时用的硫酸和设备的腐蚀、磨损等是引入杂质的次要来源^[13]。

2.2 湿法磷酸化学法脱氟技术及其研究进展

在湿法磷酸生产中常用的脱氟方法有浓缩法、化学法、萃取法和溶剂浮选法^[15]。溶剂萃取法在欧洲一些国家得到较广泛的应用，但其工艺并不简单，如果要确保从残余液中回收全部溶剂，将会使工艺变得十分复杂，而我国湿法磷酸杂质含量较高，加之有机溶剂昂贵，因此溶剂萃取法在国内难以实现工业化生产。目前国内企业对湿法磷酸脱氟应用较多的是化学法脱氟，其主要生产流程如图 1-1 所示。湿法磷酸化学法脱氟国内外研究比较多，但将脱氟与净化湿法磷酸的其他工艺流程结合起来研究的还比较少。

湿法磷酸化学法脱氟主要是基于湿法磷酸中氟的存在形态和某些氟化物溶解度低的特点来进行的，在脱氟工艺方面，已有的研究主要是考虑脱氟剂种类、脱氟温度、脱氟时间、脱氟剂添加量、pH 值、脱氟剂添加方式以及脱氟助滤剂和絮凝剂种类的选择等影响因素。

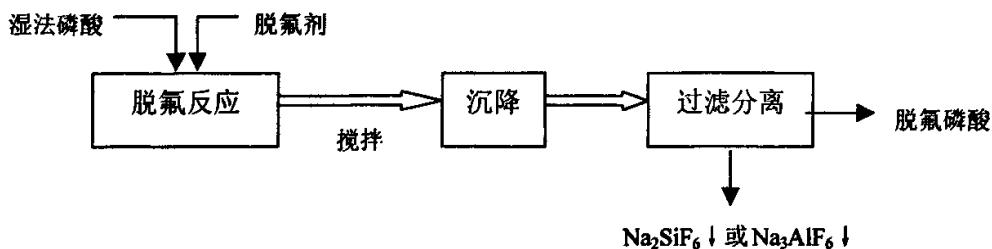


Figure 1-1 chemical disposal defluorination production process of Wet-process phosphoric acid

图 1-1 湿法磷酸化学法脱氟生产流程

2.2.1 氟的存在状态对脱氟率的影响

在制取湿法磷酸时，磷矿 $[Ca_3F(PO_4)_3]$ 中的氟在酸作用下首先形成 HF，它能与磷矿中所含的硅酸盐反应形成 SiF_6^{2-} 和少量 SiF_4 逸入气相。当湿法磷酸中有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 存在时， F^- 、 SiF_6^{2-} 会与之反应形成 FeF_x^{3-x} 和 AlF_x^{3-x} ($x=1, 2, \dots, 6$)。王励生^[16]通过研究，找出了 AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_4^- 、 AlF_5^{2-} 、 AlF_6^{3-} 等络离子在湿法磷酸中的稳定常数，及其随温度和磷酸浓度而变化的关系式，指出 AlF_x^{3-x} 络离子在磷酸溶液的分布与 F/Al 摩尔比和磷酸浓度 ($P_2O_5\%$) 有关，而温度对分布值的影响不大。当磷酸中以 AlF_6^{3-} 存在

盐^[13]。

磷矿的组成是湿法磷酸中多数可溶性杂质的主要来源，在沉积型及火山岩磷灰石中已鉴定出 50 余种化学元素，有些元素与磷矿石伴生很密切，因此用通常的富集方法很难加以除去。此外，磷矿富集时所用的药剂、加工时用的硫酸和设备的腐蚀、磨损等是引入杂质的次要来源^[13]。

2.2 湿法磷酸化学法脱氟技术及其研究进展

在湿法磷酸生产中常用的脱氟方法有浓缩法、化学法、萃取法和溶剂浮选法^[15]。溶剂萃取法在欧洲一些国家得到较广泛的应用，但其工艺并不简单，如果要确保从残余液中回收全部溶剂，将会使工艺变得十分复杂，而我国湿法磷酸杂质含量较高，加之有机溶剂昂贵，因此溶剂萃取法在国内难以实现工业化生产。目前国内企业对湿法磷酸脱氟应用较多的是化学法脱氟，其主要生产流程如图 1-1 所示。湿法磷酸化学法脱氟国内外研究比较多，但将脱氟与净化湿法磷酸的其他工艺流程结合起来研究的还比较少。

湿法磷酸化学法脱氟主要是基于湿法磷酸中氟的存在形态和某些氟化物溶解度低的特点来进行的，在脱氟工艺方面，已有的研究主要是考虑脱氟剂种类、脱氟温度、脱氟时间、脱氟剂添加量、pH 值、脱氟剂添加方式以及脱氟助滤剂和絮凝剂种类的选择等影响因素。

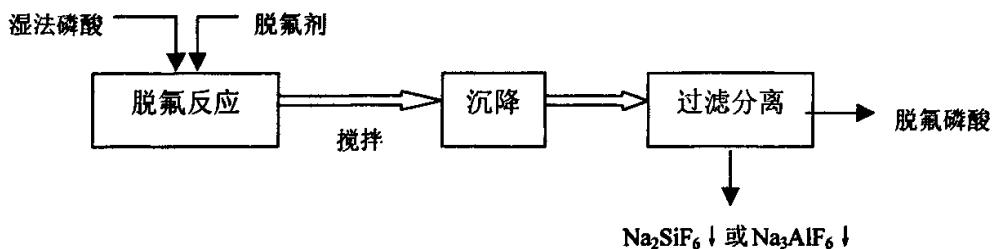


Figure 1-1 chemical disposal defluorination production process of Wet-process phosphoric acid

图 1-1 湿法磷酸化学法脱氟生产流程

2.2.1 氟的存在状态对脱氟率的影响

在制取湿法磷酸时，磷矿 $[Ca_3F(PO_4)_3]$ 中的氟在酸作用下首先形成 HF，它能与磷矿中所含的硅酸盐反应形成 SiF_6^{2-} 和少量 SiF_4 逸入气相。当湿法磷酸中有 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 存在时， F^- 、 SiF_6^{2-} 会与之反应形成 FeF_x^{3-x} 和 AlF_x^{3-x} ($x=1, 2, \dots, 6$)。王励生^[16]通过研究，找出了 AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 、 AlF_4^- 、 AlF_5^{2-} 、 AlF_6^{3-} 等络离子在湿法磷酸中的稳定常数，及其随温度和磷酸浓度而变化的关系式，指出 AlF_x^{3-x} 络离子在磷酸溶液的分布与 F/Al 摩尔比和磷酸浓度 ($P_2O_5\%$) 有关，而温度对分布值的影响不大。当磷酸中以 AlF_6^{3-} 存在

的氟含量一定时，随着总含氟量的增加，即以 SiF_6^{2-} 存在的氟含量的增加，脱氟率升高；而当磷酸的总氟含量一定时，随着以 AlF_6^{3-} 存在的氟含量增加，即以 SiF_6^{2-} 存在的氟含量的减少，脱氟率降低。这说明磷酸中的氟以 SiF_6^{2-} 存在时，容易被钠盐脱除，而以 AlF_6^{3-} 存在时，则难以被钠盐脱除^[17]。

2.2.2 脱氟剂及添加剂量对脱氟率的影响

湿法磷酸脱氟剂常选用氯化钠、硫酸钠、碳酸钠和磷酸钠，前两者的价格便宜，但引入了氯根和硫酸根杂质。使用碳酸钠作脱氟剂有不少优点：根据化学反应平衡移动原理，经分解后逸出二氧化碳，能使反应进行到底。当氟含量在 0.5~1.5% 之间时，用碳酸钠作脱氟剂，磷酸夹带损失在 0.5% 以下，可减少磷酸的损失，因而是一种优良的脱氟剂。后两者虽然对湿法磷酸无污染，但价格比较贵。傅亚男^[2]、董占能^[10]等人采用硫酸钠、碳酸钠和磷酸钠（分析纯）进行对比实验，认为碳酸钠的脱氟效果优于硫酸钠；磷酸钠脱氟效果最好，在脱氟剂量为化学计量的 120% 时，脱氟率达 89.9%，所得脱氟酸的 P/F 比为 102.3。脱氟率一般随着添加量的提高脱氟效果增大，但若添加量过多，不仅引入的杂质过多，还会增加后续工序净化的复杂性，而且脱氟率的变化不大。一般脱氟剂添加量为理论用量的 110%~120% 为宜^[2,10,17,18]。

夏代宽^[19]曾采用绵竹磷矿制得的湿法磷酸为研究对象，在恒定温度 30℃，搅拌器转速 200r/min， $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 联合使用， $n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1:2，其加入量按 Na^+ 的总量为脱氟理论用量的 60%~300% 分批加入，反应时间 30~40min，经反复实验，取样检测，获得了沉淀剂用量与脱氟后磷酸中剩余氟含量的关系，如图 1-2 所示。沉淀剂用量与磷酸中剩余氟含量的关系为一曲线，当 Na^+ 的加入量逐渐增大时，湿法磷酸中的氟含量逐渐降低。他认为脱氟剂最佳添加量为脱氟理论用量的 200~300%。

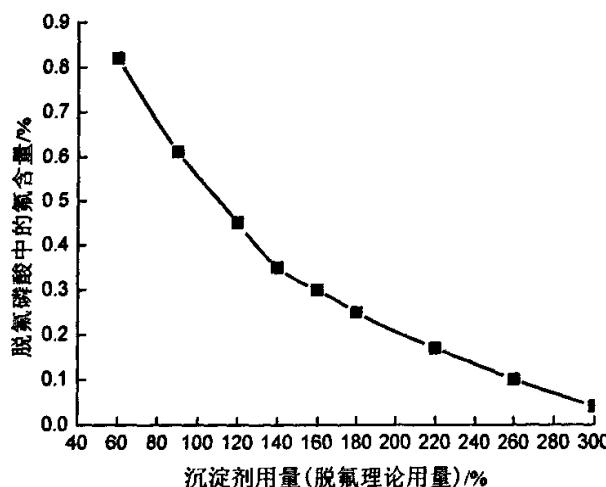


Figure 1-2 Relation of defluorinate rate and dosage of defluorinate

图 1-2 脱氟剂添加量与脱氟率的关系

的氟含量一定时，随着总含氟量的增加，即以 SiF_6^{2-} 存在的氟含量的增加，脱氟率升高；而当磷酸的总氟含量一定时，随着以 AlF_6^{3-} 存在的氟含量增加，即以 SiF_6^{2-} 存在的氟含量的减少，脱氟率降低。这说明磷酸中的氟以 SiF_6^{2-} 存在时，容易被钠盐脱除，而以 AlF_6^{3-} 存在时，则难以被钠盐脱除^[17]。

2.2.2 脱氟剂及添加剂量对脱氟率的影响

湿法磷酸脱氟剂常选用氯化钠、硫酸钠、碳酸钠和磷酸钠，前两者的价格便宜，但引入了氯根和硫酸根杂质。使用碳酸钠作脱氟剂有不少优点：根据化学反应平衡移动原理，经分解后逸出二氧化碳，能使反应进行到底。当氟含量在 0.5~1.5% 之间时，用碳酸钠作脱氟剂，磷酸夹带损失在 0.5% 以下，可减少磷酸的损失，因而是一种优良的脱氟剂。后两者虽然对湿法磷酸无污染，但价格比较贵。傅亚男^[2]、董占能^[10]等人采用硫酸钠、碳酸钠和磷酸钠（分析纯）进行对比实验，认为碳酸钠的脱氟效果优于硫酸钠；磷酸钠脱氟效果最好，在脱氟剂量为化学计量的 120% 时，脱氟率达 89.9%，所得脱氟酸的 P/F 比为 102.3。脱氟率一般随着添加量的提高脱氟效果增大，但若添加量过多，不仅引入的杂质过多，还会增加后续工序净化的复杂性，而且脱氟率的变化不大。一般脱氟剂添加量为理论用量的 110%~120% 为宜^[2,10,17,18]。

夏代宽^[19]曾采用绵竹磷矿制得的湿法磷酸为研究对象，在恒定温度 30℃，搅拌器转速 200r/min， $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 联合使用， $n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1:2，其加入量按 Na^+ 的总量为脱氟理论用量的 60%~300% 分批加入，反应时间 30~40min，经反复实验，取样检测，获得了沉淀剂用量与脱氟后磷酸中剩余氟含量的关系，如图 1-2 所示。沉淀剂用量与磷酸中剩余氟含量的关系为一曲线，当 Na^+ 的加入量逐渐增大时，湿法磷酸中的氟含量逐渐降低。他认为脱氟剂最佳添加量为脱氟理论用量的 200~300%。

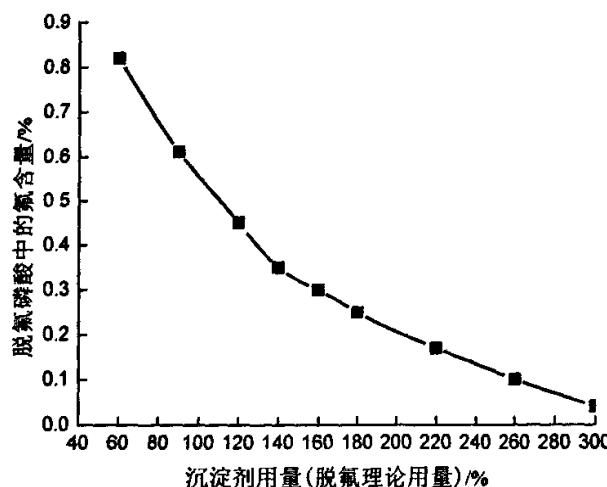


Figure 1-2 Relation of defluorinate rate and dosage of defluorinate

图 1-2 脱氟剂添加量与脱氟率的关系

2.2.3 反应温度对脱氟率的影响

一般情况下, 温度对脱氟率和氟硅酸钠的产率影响不大^[21]。但当温度达到 120℃以上, 磷酸浓度大于 40%P₂O₅, 特别是在 45%以上时, 磷酸中的氟硅酸将快速分解为四氟化硅和氟化氢与水蒸气一起逸出, 氟的逸出率急骤增加^[20]:



傅亚男^[2]、罗洪波^[18]等人分别以贵州开磷集团息烽重钙厂提供的二水法湿法磷酸(含氟量为 2.04%) 和开阳磷矿所制湿法磷酸(含氟量为 2.79%) 为研究对象, 采用化学法脱氟, 经研究证实, 温度上升, 将增大 Na₂SiF₆ 的溶解度, 使磷酸中氟含量增大, 导致脱氟率呈下降趋势。因此, 脱氟反应一般控制在较低温度下进行较好, 但从磷酸物理性质可知, 温度过低, 将使磷酸粘度增大, 会增加后继净化工序的难度。

夏代宽^[19]采用绵竹磷矿制得的湿法磷酸为研究对象(含氟 1.4%), 在搅拌器转速 200 r/min, 脱氟剂 n(Na₂S · 9H₂O): n(Na₂CO₃) 为 1:2, 其加入量为脱氟理论用量的 200%, 分批加入, 反应时间 30~40min, 获得了脱氟温度与脱氟后磷酸中氟含量的关系如图 1-3 所示。

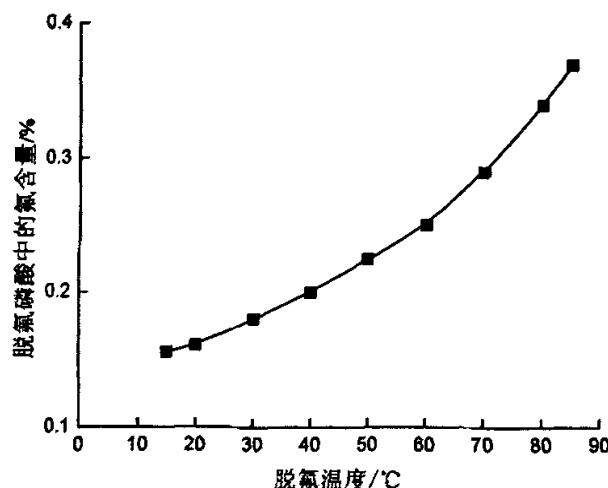


Figure 1-3 Effect of temperature and fluorine quantity

图 1-3 脱氟温度对磷酸中剩余氟含量的影响

由图 1-3 中的曲线可知, 脱氟后磷酸中 F 含量随脱氟温度的升高而增大。董占能等人^[10]以云南昆阳磷肥厂生产的湿法磷酸为主要原料(含氟 1.621%), 在充分搅拌的情况下, 加入脱氟剂反应一段时间后, 反应物用真空泵抽滤, 将滤液取样分析, 他们的研究结果也表明, 脱氟温度在 15~30℃时, 最佳脱氟率可达 85%以上。

2.2.4 反应时间对脱氟率的影响

杨国营^[21]以饲料厂粗磷酸(氟含量>0.8%) 为原料, 加热至 70~80℃, 恒定温度,

2.2.3 反应温度对脱氟率的影响

一般情况下, 温度对脱氟率和氟硅酸钠的产率影响不大^[21]。但当温度达到 120℃以上, 磷酸浓度大于 40%P₂O₅, 特别是在 45%以上时, 磷酸中的氟硅酸将快速分解为四氟化硅和氟化氢与水蒸气一起逸出, 氟的逸出率急骤增加^[20]:



傅亚男^[2]、罗洪波^[18]等人分别以贵州开磷集团息烽重钙厂提供的二水法湿法磷酸(含氟量为 2.04%) 和开阳磷矿所制湿法磷酸(含氟量为 2.79%) 为研究对象, 采用化学法脱氟, 经研究证实, 温度上升, 将增大 Na₂SiF₆ 的溶解度, 使磷酸中氟含量增大, 导致脱氟率呈下降趋势。因此, 脱氟反应一般控制在较低温度下进行较好, 但从磷酸物理性质可知, 温度过低, 将使磷酸粘度增大, 会增加后继净化工序的难度。

夏代宽^[19]采用绵竹磷矿制得的湿法磷酸为研究对象(含氟 1.4%), 在搅拌器转速 200 r/min, 脱氟剂 n(Na₂S · 9H₂O): n(Na₂CO₃) 为 1:2, 其加入量为脱氟理论用量的 200%, 分批加入, 反应时间 30~40min, 获得了脱氟温度与脱氟后磷酸中氟含量的关系如图 1-3 所示。

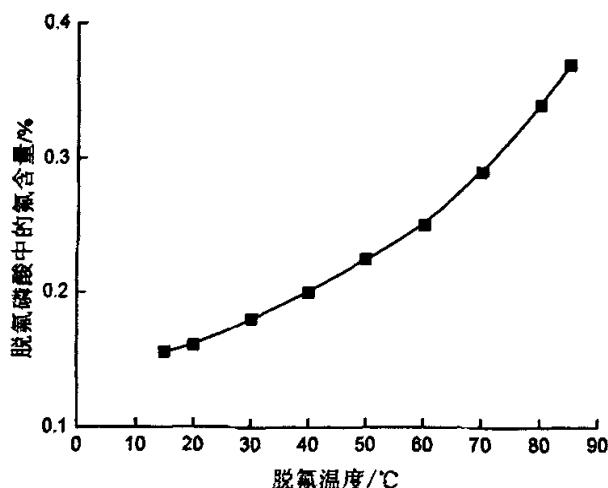


Figure 1-3 Effect of temperature and fluorine quantity

图 1-3 脱氟温度对磷酸中剩余氟含量的影响

由图 1-3 中的曲线可知, 脱氟后磷酸中 F 含量随脱氟温度的升高而增大。董占能等人^[10]以云南昆阳磷肥厂生产的湿法磷酸为主要原料(含氟 1.621%), 在充分搅拌的情况下, 加入脱氟剂反应一段时间后, 反应物用真空泵抽滤, 将滤液取样分析, 他们的研究结果也表明, 脱氟温度在 15~30℃时, 最佳脱氟率可达 85%以上。

2.2.4 反应时间对脱氟率的影响

杨国营^[21]以饲料厂粗磷酸(氟含量>0.8%) 为原料, 加热至 70~80℃, 恒定温度,

在搅拌下缓慢加入硅酸钠，搅拌反应 30min，冷却至常温，加入氟化钾搅拌反应 20min 后，静置，分层 60min，冷却后过滤，所得滤液预热至 45℃，搅拌下连续滴加石灰乳，中和至 pH=5.0，再过滤烘干，以氟离子选择电极法测定其含氟量。在保持其它工艺条件不变，调节反应出料量，改变料液在反应后的停留时间，测定反应时间对脱氟率的影响。其结果见表 1-1。

Table1-1 Effect of reaction time

表 1-1 反应时间对脱氟率的影响

反应时间/min	10	20	30	40	50
氟含量/%	0.21	0.14	0.13	0.12	0.12

夏代宽^[19]以绵竹磷矿制得的湿法磷酸为研究对象（含氟 1.4%），在搅拌器转速 200 r/min，脱氟剂 $n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1 : 2，其加入量为脱氟理论用量的 200%，分入批加，保持脱氟温度 30℃左右，获得的脱氟反应时间与脱氟后磷酸中氟含量的关系见图 1-4。

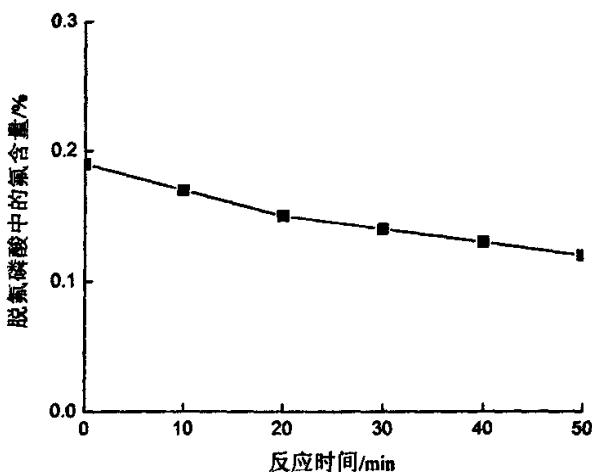


Figure1-4 Effect of reaction time

图 1-4 反应时间对脱氟率的影响

由图 1-4 可知，脱氟反应初期，脱氟率随时间的增加而增加，反应达 30min 后，反应时间对磷酸的脱氟率影响不大。综合考虑，夏代官认为脱氟反应时间为 30min 左右较为适宜。

2.2.5 pH 值对脱氟率的影响

湿法磷酸中的氟主要以氟硅酸盐和氟铝酸盐的形式从溶液中沉淀出来，从而达到脱氟的目的。但氟硅酸盐和氟铝酸盐在不同 pH 值溶液中的溶解度不同，因而磷酸溶液的

在搅拌下缓慢加入硅酸钠，搅拌反应 30min，冷却至常温，加入氟化钾搅拌反应 20min 后，静置，分层 60min，冷却后过滤，所得滤液预热至 45℃，搅拌下连续滴加石灰乳，中和至 pH=5.0，再过滤烘干，以氟离子选择电极法测定其含氟量。在保持其它工艺条件不变，调节反应出料量，改变料液在反应后的停留时间，测定反应时间对脱氟率的影响。其结果见表 1-1。

Table1-1 Effect of reaction time

表 1-1 反应时间对脱氟率的影响

反应时间/min	10	20	30	40	50
氟含量/%	0.21	0.14	0.13	0.12	0.12

夏代宽^[19]以绵竹磷矿制得的湿法磷酸为研究对象（含氟 1.4%），在搅拌器转速 200 r/min，脱氟剂 $n(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 1 : 2，其加入量为脱氟理论用量的 200%，分入批加，保持脱氟温度 30℃左右，获得的脱氟反应时间与脱氟后磷酸中氟含量的关系见图 1-4。

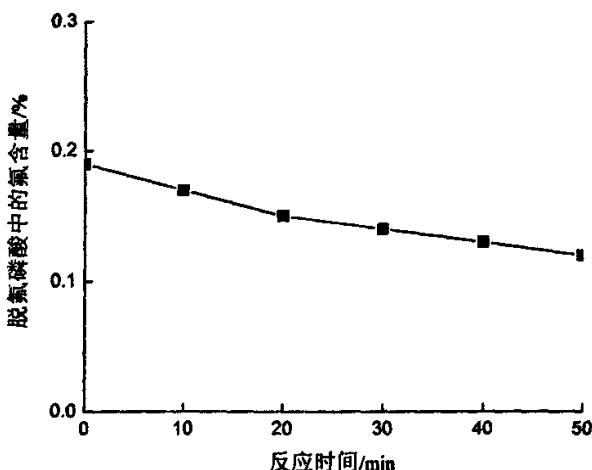


Figure1-4 Effect of reaction time

图 1-4 反应时间对脱氟率的影响

由图 1-4 可知，脱氟反应初期，脱氟率随时间的增加而增加，反应达 30min 后，反应时间对磷酸的脱氟率影响不大。综合考虑，夏代官认为脱氟反应时间为 30min 左右较为适宜。

2.2.5 pH 值对脱氟率的影响

湿法磷酸中的氟主要以氟硅酸盐和氟铝酸盐的形式从溶液中沉淀出来，从而达到脱氟的目的。但氟硅酸盐和氟铝酸盐在不同 pH 值溶液中的溶解度不同，因而磷酸溶液的

pH 值对脱氟率也有一定的影响。

罗洪波等人^[18]以开阳磷矿所制湿法磷酸为研究对象(含氟 2.79%), 将经过添加磷矿和钠盐预处理, 含 P₂O₅ 为 20.85%, 含氟量为 0.42%, 含 CaO 为 0.67% 的湿法磷酸通入气氨进行深度净化, 控制溶液的 pH 值, 对不同 pH 值下的料浆进行固液相分离与固液相化学分析, 得出 pH 值对各项指标的影响程度, 其试验结果如图 1-5 所示。

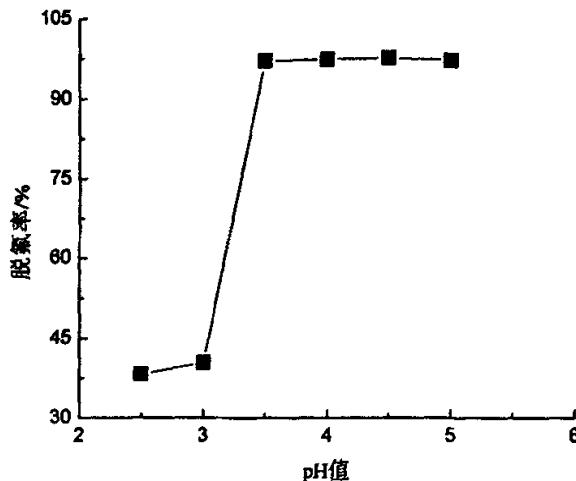


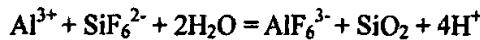
Figure 1-5 Effect of pH value

图 1-5 pH 值对脱氟率的影响

由图 1-5 可知, 脱氟率随 pH 值的上升而增大, 在 pH=3 增大到 3.5 时, 脱氟率由 40% 迅速上升到 97% 以上, 并趋于平缓, 此时含氟量为 0.012% 左右, $m(P_2O_5)/m(F)$ 比值达 1000 以上, 说明氟已基本脱除干净, 达到净化要求。在深度脱氟中, 氟是以氟化钙的形式脱除的。

2.2.6 Al³⁺对脱氟率的影响

一直以来, 相当多人的研究表明, 湿法磷酸脱氟率是随着 Al³⁺含量的增加而降低的。这是因为在湿法磷酸中有存在时, 有下述反应发生:



反应使平衡向右移动, 即 SiF₆²⁻ 向 AlF₆³⁻ 转移, 使反应 $2Na^+ + SiF_6^{2-} = Na_2SiF_6$ 的离解平衡向左移动, 使 Na₂SiF₆ 溶解, 从而使脱氟率降低^[22]。

而刘守业^[23]认为在湿法磷酸生产过程中, 温度一般控制在 $\leq 80^{\circ}C$, 因此很难形成氟铝络离子 AlF₆³⁻ 或 (AlF₃ · 3HF) 化合物, 而仅会生成水合氟化铝 (AlF₃ · xH₂O)。此物溶解度比较大, 而且不同水合物其溶解度范围也不同, 一般为 0.5%~5% 之间, 不能被静置分离或滤除, 所以与水合氟化铝化合的这部分氟就无法脱除。他认为如果在反应中加入适量的铝, 使原有的水合氟化铝 (AlF₃ · xH₂O) 在 HF 的骈合下, 转化为 (AlF₃ · 3HF) 化合物, 与新加入的铝一起转化为氟铝络合物, 并与加入的钠盐 (碱) 生成氟铝酸钠沉淀, 可以达到脱氟的目的。根据氟铝络合物和氟硅络合物的稳定常数, 在湿法磷酸中铝

pH 值对脱氟率也有一定的影响。

罗洪波等人^[18]以开阳磷矿所制湿法磷酸为研究对象(含氟 2.79%), 将经过添加磷矿和钠盐预处理, 含 P₂O₅ 为 20.85%, 含氟量为 0.42%, 含 CaO 为 0.67% 的湿法磷酸通入气氨进行深度净化, 控制溶液的 pH 值, 对不同 pH 值下的料浆进行固液相分离与固液相化学分析, 得出 pH 值对各项指标的影响程度, 其试验结果如图 1-5 所示。

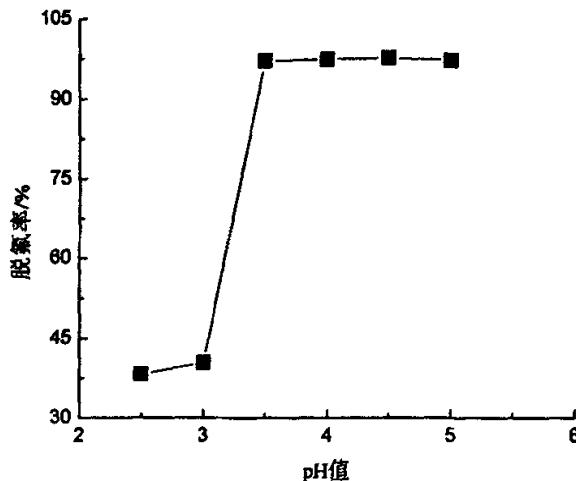


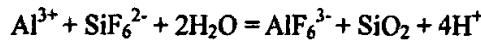
Figure 1-5 Effect of pH value

图 1-5 pH 值对脱氟率的影响

由图 1-5 可知, 脱氟率随 pH 值的上升而增大, 在 pH=3 增大到 3.5 时, 脱氟率由 40% 迅速上升到 97% 以上, 并趋于平缓, 此时含氟量为 0.012% 左右, $m(P_2O_5)/m(F)$ 比值达 1000 以上, 说明氟已基本脱除干净, 达到净化要求。在深度脱氟中, 氟是以氟化钙的形式脱除的。

2.2.6 Al³⁺对脱氟率的影响

一直以来, 相当多人的研究表明, 湿法磷酸脱氟率是随着 Al³⁺含量的增加而降低的。这是因为在湿法磷酸中有存在时, 有下述反应发生:



反应使平衡向右移动, 即 SiF₆²⁻ 向 AlF₆³⁻ 转移, 使反应 $2Na^+ + SiF_6^{2-} = Na_2SiF_6$ 的离解平衡向左移动, 使 Na₂SiF₆ 溶解, 从而使脱氟率降低^[22]。

而刘守业^[23]认为在湿法磷酸生产过程中, 温度一般控制在 $\leq 80^{\circ}C$, 因此很难形成氟铝络离子 AlF₆³⁻ 或 (AlF₃ · 3HF) 化合物, 而仅会生成水合氟化铝 (AlF₃ · xH₂O)。此物溶解度比较大, 而且不同水合物其溶解度范围也不同, 一般为 0.5%~5% 之间, 不能被静置分离或滤除, 所以与水合氟化铝化合的这部分氟就无法脱除。他认为如果在反应中加入适量的铝, 使原有的水合氟化铝 (AlF₃ · xH₂O) 在 HF 的骈合下, 转化为 (AlF₃ · 3HF) 化合物, 与新加入的铝一起转化为氟铝络合物, 并与加入的钠盐 (碱) 生成氟铝酸钠沉淀, 可以达到脱氟的目的。根据氟铝络合物和氟硅络合物的稳定常数, 在湿法磷酸中铝

含量增加时, 不是 AlF_6^{3-} 向 SiF_6^{2-} 转化, 而时是 SiF_6^{2-} 向 AlF_6^{3-} 转化。磷酸中“大量”的 SiF_6^{2-} 络离子将向生成沉淀 Na_3AlF_6 的方向转化, 同时析出硅胶 ($\text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$)。硅胶与磷酸中原有的沉淀物、新生成的 Na_3AlF_6 和其它沉淀物及絮凝助滤剂等一起形成一种“淋巴”状胶体, 相当有利于分离和滤除。因此, 不能简单地认为是因为 Al^{3+} 存在而使添加硅对脱氟率无影响。

2.2.7 硅对脱氟率的影响

硅在磷酸中将形成 SiF_6^{2-} 络离子, 并与 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子发生沉淀反应, 对于硅含量较低的湿法磷酸, 添加含活性硅的物质(如硅酸钠)作为脱氟助剂, 将有利于提高脱氟率。王莉、王励生等人^[17]曾用 85% 磷酸和硅酸钠采用二次回归正交实验方法研究硅对磷酸脱氟率的影响, 经过实验, 他们认为如果在湿法磷酸中一旦形成 AlF_6^{3-} , 因为氟铝络合物比氟硅络合物稳定, 此时即使加入过量的活性 SiO_2 , 也不能使 AlF_6^{3-} 放出氟形成 SiF_6^{2-} , 只能使 F^- 形成 SiF_6^{2-} 而已。

2.2.8 脱氟剂添加方式对脱氟率的影响

脱氟剂添加方式可采用干粉和溶液两种方式。采用干粉添加方式, 可维持溶液的 P_2O_5 浓度, 但干粉应有足够的细度, 搅拌应有足够的强度。如采用溶液添加方式, 若搅拌强度足够, 则脱氟效果较好, 但溶液中带入的水会降低 P_2O_5 的浓度。

傅亚男^[2]等人曾以贵州开磷集团息烽重钙厂提供的二水法湿法磷酸为研究对象(含氟量为 2.04%), 对脱氟剂添加方式对脱氟率的影响关系进行了研究, 并对结果进行了对比, 其结果见表 1-2。实验表明, 采用干粉添加方式比采用溶液添加方式效果好。

Table1-2 Effect of defluorinate medicinal add form

表 1-2 脱氟剂添加方式对脱氟率的影响

脱氟剂添加方式	添加剂量/%	脱氟率/%	氟硅酸钠产率/%
干粉	80	77.48	56.1
干粉	120	82.81	62.2
溶液	80	64.53	51.8
溶液	120	77.26	61.8

2.2.9 助滤剂和絮凝剂对脱氟率的影响

氟硅酸盐的溶度积很小, 只要磷酸中有足量的活性硅和 Na^+ 、 K^+ 等离子, 理论上可以把氟分离干净。但实际上磷酸中的氟硅酸盐是以极细小的悬浮颗粒甚至是胶体颗粒的形式存在, 不能依靠常规的过滤分离清除, 它在静置的磷酸中有一个漫长的继沉淀过程。张若愚等人^[24]经过实验后认为, 在加入碳酸钠后, 加入一定浓度的钠型硅藻土助滤剂(CS-1 型)和絮凝剂(P), 然后将酸液抽滤处理, 就可得到清亮的酸液, 这样制得的

含量增加时, 不是 AlF_6^{3-} 向 SiF_6^{2-} 转化, 而时是 SiF_6^{2-} 向 AlF_6^{3-} 转化。磷酸中“大量”的 SiF_6^{2-} 络离子将向生成沉淀 Na_3AlF_6 的方向转化, 同时析出硅胶 ($\text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$)。硅胶与磷酸中原有的沉淀物、新生成的 Na_3AlF_6 和其它沉淀物及絮凝助滤剂等一起形成一种“淋巴”状胶体, 相当有利于分离和滤除。因此, 不能简单地认为是因为 Al^{3+} 存在而使添加硅对脱氟率无影响。

2.2.7 硅对脱氟率的影响

硅在磷酸中将形成 SiF_6^{2-} 络离子, 并与 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子发生沉淀反应, 对于硅含量较低的湿法磷酸, 添加含活性硅的物质(如硅酸钠)作为脱氟助剂, 将有利于提高脱氟率。王莉、王励生等人^[17]曾用 85% 磷酸和硅酸钠采用二次回归正交实验方法研究硅对磷酸脱氟率的影响, 经过实验, 他们认为如果在湿法磷酸中一旦形成 AlF_6^{3-} , 因为氟铝络合物比氟硅络合物稳定, 此时即使加入过量的活性 SiO_2 , 也不能使 AlF_6^{3-} 放出氟形成 SiF_6^{2-} , 只能使 F^- 形成 SiF_6^{2-} 而已。

2.2.8 脱氟剂添加方式对脱氟率的影响

脱氟剂添加方式可采用干粉和溶液两种方式。采用干粉添加方式, 可维持溶液的 P_2O_5 浓度, 但干粉应有足够的细度, 搅拌应有足够的强度。如采用溶液添加方式, 若搅拌强度足够, 则脱氟效果较好, 但溶液中带入的水会降低 P_2O_5 的浓度。

傅亚男^[2]等人曾以贵州开磷集团息烽重钙厂提供的二水法湿法磷酸为研究对象(含氟量为 2.04%), 对脱氟剂添加方式对脱氟率的影响关系进行了研究, 并对结果进行了对比, 其结果见表 1-2。实验表明, 采用干粉添加方式比采用溶液添加方式效果好。

Table1-2 Effect of defluorinate medicinal add form

表 1-2 脱氟剂添加方式对脱氟率的影响

脱氟剂添加方式	添加剂量/%	脱氟率/%	氟硅酸钠产率/%
干粉	80	77.48	56.1
干粉	120	82.81	62.2
溶液	80	64.53	51.8
溶液	120	77.26	61.8

2.2.9 助滤剂和絮凝剂对脱氟率的影响

氟硅酸盐的溶度积很小, 只要磷酸中有足量的活性硅和 Na^+ 、 K^+ 等离子, 理论上可以把氟分离干净。但实际上磷酸中的氟硅酸盐是以极细小的悬浮颗粒甚至是胶体颗粒的形式存在, 不能依靠常规的过滤分离清除, 它在静置的磷酸中有一个漫长的继沉淀过程。张若愚等人^[24]经过实验后认为, 在加入碳酸钠后, 加入一定浓度的钠型硅藻土助滤剂(CS-1 型)和絮凝剂(P), 然后将酸液抽滤处理, 就可得到清亮的酸液, 这样制得的

含量增加时, 不是 AlF_6^{3-} 向 SiF_6^{2-} 转化, 而时是 SiF_6^{2-} 向 AlF_6^{3-} 转化。磷酸中“大量”的 SiF_6^{2-} 络离子将向生成沉淀 Na_3AlF_6 的方向转化, 同时析出硅胶 ($\text{mSiO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$)。硅胶与磷酸中原有的沉淀物、新生成的 Na_3AlF_6 和其它沉淀物及絮凝助滤剂等一起形成一种“淋巴”状胶体, 相当有利于分离和滤除。因此, 不能简单地认为是因为 Al^{3+} 存在而使添加硅对脱氟率无影响。

2.2.7 硅对脱氟率的影响

硅在磷酸中将形成 SiF_6^{2-} 络离子, 并与 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子发生沉淀反应, 对于硅含量较低的湿法磷酸, 添加含活性硅的物质(如硅酸钠)作为脱氟助剂, 将有利于提高脱氟率。王莉、王励生等人^[17]曾用 85% 磷酸和硅酸钠采用二次回归正交实验方法研究硅对磷酸脱氟率的影响, 经过实验, 他们认为如果在湿法磷酸中一旦形成 AlF_6^{3-} , 因为氟铝络合物比氟硅络合物稳定, 此时即使加入过量的活性 SiO_2 , 也不能使 AlF_6^{3-} 放出氟形成 SiF_6^{2-} , 只能使 F^- 形成 SiF_6^{2-} 而已。

2.2.8 脱氟剂添加方式对脱氟率的影响

脱氟剂添加方式可采用干粉和溶液两种方式。采用干粉添加方式, 可维持溶液的 P_2O_5 浓度, 但干粉应有足够的细度, 搅拌应有足够的强度。如采用溶液添加方式, 若搅拌强度足够, 则脱氟效果较好, 但溶液中带入的水会降低 P_2O_5 的浓度。

傅亚男^[2]等人曾以贵州开磷集团息烽重钙厂提供的二水法湿法磷酸为研究对象(含氟量为 2.04%), 对脱氟剂添加方式对脱氟率的影响关系进行了研究, 并对结果进行了对比, 其结果见表 1-2。实验表明, 采用干粉添加方式比采用溶液添加方式效果好。

Table1-2 Effect of defluorinate medicinal add form

表 1-2 脱氟剂添加方式对脱氟率的影响

脱氟剂添加方式	添加剂量/%	脱氟率/%	氟硅酸钠产率/%
干粉	80	77.48	56.1
干粉	120	82.81	62.2
溶液	80	64.53	51.8
溶液	120	77.26	61.8

2.2.9 助滤剂和絮凝剂对脱氟率的影响

氟硅酸盐的溶度积很小, 只要磷酸中有足量的活性硅和 Na^+ 、 K^+ 等离子, 理论上可以把氟分离干净。但实际上磷酸中的氟硅酸盐是以极细小的悬浮颗粒甚至是胶体颗粒的形式存在, 不能依靠常规的过滤分离清除, 它在静置的磷酸中有一个漫长的继沉淀过程。张若愚等人^[24]经过实验后认为, 在加入碳酸钠后, 加入一定浓度的钠型硅藻土助滤剂(CS-1 型)和絮凝剂(P), 然后将酸液抽滤处理, 就可得到清亮的酸液, 这样制得的

脱氟磷酸完全可以达到饲料级磷酸指标。钠型硅藻土助滤剂的浓度在 8.00g/L 左右，絮凝剂的浓度在 0.10g/L 左右。

2.2.10 小结

化学法脱氟主要是适用于杂质含量高、生产装置小的湿法磷酸净化生产，其净化后的脱氟磷酸能满足生产饲料钙的要求，还可以副产氟硅酸盐，提高经济效益。综合以上例举的化学法脱氟的主要影响因素，发现化学法脱氟主要是添加钠盐使之形成氟硅酸钠沉淀脱除的，如果要进行深度脱氟，可在加入钠盐脱氟的基础上通入氯气并调节 pH 值至 3.0~4.0 之间，使之生成氟化钙沉淀而脱除，经深度脱氟后磷酸含氟量在 0.01% 左右^[18]。也可采取在磷酸中加入辛烷作为共沸剂^[25]，先浓缩降低含氟量^[26]，然后加入一些水溶性铵盐或碱金属盐^[27]，也可以达到深度脱氟的目的。

影响磷酸脱氟的因素较多，其中起主要作用的是反应温度、反应时间和脱氟剂添加量，以往研究成果表明，脱氟反应一般控制在较低温度下进行，反应时间在 20~60min 之间，脱氟剂添加量为理论用量的 110%~300%，结合磷酸净化生产实际，脱氟剂采用碳酸钠，以干粉方式添加时脱氟效果较好。

2.3 活性炭的脱色技术及其研究进展

经检索文献资料，发现国内外对湿法磷酸脱色工艺的研究很少，以往在脱色方面研究比较多的是对印染废水和蔗糖液的脱色，采用的脱色方法主要有化学絮凝法、光氧化法、物理吸附法、生物降解法、电化学法和膜分离法等，各种方法都有其优缺点，一般可根据需要组合使用。例如对印染废水的脱色，目前国外主要采用化学絮凝法、光氧化法和活性炭吸附法等多种处理技术组成的多级处理工艺，脱色效果显著，但投资大，处理费用高。国内主要采用生化法、化学法等处理工艺，但脱色效果不理想^[28]。采用的脱色剂主要有活性炭、膨润土^[28~34]、硅藻土^[35]、沸石^[36~38]、粉煤灰^[39,40]等，蛋白石页岩^[41]虽然也有脱色作用，但其属于世界稀有资源，故比较少用。对比常用的几种脱色剂，并参考活性炭在印染废水的脱色^[42]、蔗糖热聚合产物的脱色^[43]、糖浆^[44]、南瓜粗多糖的脱色^[45]和低聚木糖脱色^[46]等方面的研究成果，发现用活性炭进行脱色具有比其它脱色剂更多的优点。

2.3.1 活性炭的性质

活性炭是由类似石墨的碳微晶按“螺旋形结构”排列，由微晶间的强烈交联形成了发达的微孔结构，通过活化反应使微孔扩大形成了许多大小不同的孔隙。因此它是一种多孔碳，堆积密度低，比表面积大。孔隙表面一部分被烧掉，结构出现不完整，加之灰分和其他杂原子的存在，使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和价，使氧和其它杂原子吸附在这些缺陷上，因而使活性炭产生了各种各样的吸附特性^[47]。其主成分除了碳以外

脱氟磷酸完全可以达到饲料级磷酸指标。钠型硅藻土助滤剂的浓度在 8.00g/L 左右，絮凝剂的浓度在 0.10g/L 左右。

2.2.10 小结

化学法脱氟主要是适用于杂质含量高、生产装置小的湿法磷酸净化生产，其净化后的脱氟磷酸能满足生产饲料钙的要求，还可以副产氟硅酸盐，提高经济效益。综合以上例举的化学法脱氟的主要影响因素，发现化学法脱氟主要是添加钠盐使之形成氟硅酸钠沉淀脱除的，如果要进行深度脱氟，可在加入钠盐脱氟的基础上通入氯气并调节 pH 值至 3.0~4.0 之间，使之生成氟化钙沉淀而脱除，经深度脱氟后磷酸含氟量在 0.01% 左右^[18]。也可采取在磷酸中加入辛烷作为共沸剂^[25]，先浓缩降低含氟量^[26]，然后加入一些水溶性铵盐或碱金属盐^[27]，也可以达到深度脱氟的目的。

影响磷酸脱氟的因素较多，其中起主要作用的是反应温度、反应时间和脱氟剂添加量，以往研究成果表明，脱氟反应一般控制在较低温度下进行，反应时间在 20~60min 之间，脱氟剂添加量为理论用量的 110%~300%，结合磷酸净化生产实际，脱氟剂采用碳酸钠，以干粉方式添加时脱氟效果较好。

2.3 活性炭的脱色技术及其研究进展

经检索文献资料，发现国内外对湿法磷酸脱色工艺的研究很少，以往在脱色方面研究比较多的是对印染废水和蔗糖液的脱色，采用的脱色方法主要有化学絮凝法、光氧化法、物理吸附法、生物降解法、电化学法和膜分离法等，各种方法都有其优缺点，一般可根据需要组合使用。例如对印染废水的脱色，目前国外主要采用化学絮凝法、光氧化法和活性炭吸附法等多种处理技术组成的多级处理工艺，脱色效果显著，但投资大，处理费用高。国内主要采用生化法、化学法等处理工艺，但脱色效果不理想^[28]。采用的脱色剂主要有活性炭、膨润土^[28~34]、硅藻土^[35]、沸石^[36~38]、粉煤灰^[39,40]等，蛋白石页岩^[41]虽然也有脱色作用，但其属于世界稀有资源，故比较少用。对比常用的几种脱色剂，并参考活性炭在印染废水的脱色^[42]、蔗糖热聚合产物的脱色^[43]、糖浆^[44]、南瓜粗多糖的脱色^[45]和低聚木糖脱色^[46]等方面的研究成果，发现用活性炭进行脱色具有比其它脱色剂更多的优点。

2.3.1 活性炭的性质

活性炭是由类似石墨的碳微晶按“螺旋形结构”排列，由微晶间的强烈交联形成了发达的微孔结构，通过活化反应使微孔扩大形成了许多大小不同的孔隙。因此它是一种多孔碳，堆积密度低，比表面积大。孔隙表面一部分被烧掉，结构出现不完整，加之灰分和其他杂原子的存在，使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和价，使氧和其它杂原子吸附在这些缺陷上，因而使活性炭产生了各种各样的吸附特性^[47]。其主成分除了碳以外

脱氟磷酸完全可以达到饲料级磷酸指标。钠型硅藻土助滤剂的浓度在 8.00g/L 左右，絮凝剂的浓度在 0.10g/L 左右。

2.2.10 小结

化学法脱氟主要是适用于杂质含量高、生产装置小的湿法磷酸净化生产，其净化后的脱氟磷酸能满足生产饲料钙的要求，还可以副产氟硅酸盐，提高经济效益。综合以上例举的化学法脱氟的主要影响因素，发现化学法脱氟主要是添加钠盐使之形成氟硅酸钠沉淀脱除的，如果要进行深度脱氟，可在加入钠盐脱氟的基础上通入氯气并调节 pH 值至 3.0~4.0 之间，使之生成氟化钙沉淀而脱除，经深度脱氟后磷酸含氟量在 0.01% 左右^[18]。也可采取在磷酸中加入辛烷作为共沸剂^[25]，先浓缩降低含氟量^[26]，然后加入一些水溶性铵盐或碱金属盐^[27]，也可以达到深度脱氟的目的。

影响磷酸脱氟的因素较多，其中起主要作用的是反应温度、反应时间和脱氟剂添加量，以往研究成果表明，脱氟反应一般控制在较低温度下进行，反应时间在 20~60min 之间，脱氟剂添加量为理论用量的 110%~300%，结合磷酸净化生产实际，脱氟剂采用碳酸钠，以干粉方式添加时脱氟效果较好。

2.3 活性炭的脱色技术及其研究进展

经检索文献资料，发现国内外对湿法磷酸脱色工艺的研究很少，以往在脱色方面研究比较多的是对印染废水和蔗糖液的脱色，采用的脱色方法主要有化学絮凝法、光氧化法、物理吸附法、生物降解法、电化学法和膜分离法等，各种方法都有其优缺点，一般可根据需要组合使用。例如对印染废水的脱色，目前国外主要采用化学絮凝法、光氧化法和活性炭吸附法等多种处理技术组成的多级处理工艺，脱色效果显著，但投资大，处理费用高。国内主要采用生化法、化学法等处理工艺，但脱色效果不理想^[28]。采用的脱色剂主要有活性炭、膨润土^[28~34]、硅藻土^[35]、沸石^[36~38]、粉煤灰^[39,40]等，蛋白石页岩^[41]虽然也有脱色作用，但其属于世界稀有资源，故比较少用。对比常用的几种脱色剂，并参考活性炭在印染废水的脱色^[42]、蔗糖热聚合产物的脱色^[43]、糖浆^[44]、南瓜粗多糖的脱色^[45]和低聚木糖脱色^[46]等方面的研究成果，发现用活性炭进行脱色具有比其它脱色剂更多的优点。

2.3.1 活性炭的性质

活性炭是由类似石墨的碳微晶按“螺旋形结构”排列，由微晶间的强烈交联形成了发达的微孔结构，通过活化反应使微孔扩大形成了许多大小不同的孔隙。因此它是一种多孔碳，堆积密度低，比表面积大。孔隙表面一部分被烧掉，结构出现不完整，加之灰分和其他杂原子的存在，使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和价，使氧和其它杂原子吸附在这些缺陷上，因而使活性炭产生了各种各样的吸附特性^[47]。其主成分除了碳以外

还有氧、氢等元素。根据活性炭的孔隙半径大小可分为：大孔：半径 $r > 200\text{nm}$ ；中孔（过渡孔）：半径 $2\text{ nm} < r < 100\sim200\text{nm}$ ；微孔：半径 $r < 2\text{nm}$ 。活性炭的成品有：粉末炭、造粒炭、破碎炭。

由于活性炭的原料来源、制造方法、外观形状和应用场合不同，种类很多，到目前为止尚无精确的统计材料，大约有上千个品种。活性炭可由木质、煤质和其它含碳材料经物理活化或化学活化^[48-61]制成，分为粉状和粒状两种，粉状吸附能力大，而粒状机械强度大，可以固定床形式使脱色吸附操作连续化。按制造方法，可分为化学法活性炭（化学炭）、物理法活性炭和化学—物理法或物理—化学法活性炭。按外观形状，可分为粉状活性炭、颗粒活性炭、不定型颗粒活性炭、园柱形活性炭、球形活性炭和其它形状的活性炭。

活性炭的性能是由其孔隙结构和表面化学性质两方面决定的。大部分关于活性炭气相吸附的研究表明，活性炭的孔形态（表面积和孔径分布）是影响活性炭特性的主要参考因素，其表面化学特性并不明显，而对活性炭的液相吸附或活性炭作为催化剂载体，炭表面的化学特性对吸附性能产生显著影响^[47,62]。

活性炭表面含有多种官能团，对活性炭特性产生重要影响的官能团主要是含氧官能团和含氮官能团。含氧官能团中的羧基、酸酐、羰基、内酯基、羟基表现出不同的酸性。一般来说，活性炭的氧含量越高，其酸性也就越强。具有酸性表面基团的活性炭具有阳离子交换特性，氧含量低的活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特性。活性炭表面的含氮官能团主要取决于活性炭的制备方法，一般通过与含氮试剂反应或用含氮原料制备活性炭而引入，可能存在的官能团有 NH_2O 、 NHO_2 、 NHO 和 NH 等几种^[47]。此外，炭表面不仅可以和氧结合，而且还可以和其他元素如 S 、 H 、 F 、 Cl 等结合，以含硫、氢、氟、氯的官能团存在^[63]。因此，活性炭不仅可以吸附有机类有色物质，而且还可以吸附铁、锌、铜等有色金属离子和无机类有色物质^[64,65,66]。

活性炭的表面特性由两方面来决定：制备方法（主要是活化工艺）和后处理技术（主要是表面改性技术）。活性炭的纯碳晶体表面是非极性的，因此有利于吸附非极性化合物。如果通过工艺控制及后处理方法，增加炭表面的非碳元素基团，或添加进不同化学成分，使活性炭表面改性，使活性炭能同时吸附极性化合物，与相应的化学成分起化学反应或催化作用，从而满足各种特殊用途的要求^[63]。

活性炭的活化工艺包括物理活化和化学活化。物理活化是指碳原料的炭化及炭化后采用水蒸气及二氧化碳等活化剂活化，气体活化反应的实质就是碳的氧化反应。由于碳化物表面受到侵蚀是使炭化物的细孔结构更加发达的过程，因此，要形成好的活性炭结构必须烧去大量的内部碳。活化温度为 $800\sim1000^\circ\text{C}$ 。通常高活化温度能导致微孔增加而不增加总孔体积，低温形成的中孔较多，活化时间的增加易形成微孔，高水蒸气分压则阻止微孔的发展。化学活化则是一单步过程，即将含碳物料与不同的化学药品均匀混

合或浸渍，在一定温度下经过炭化和活化，并回收化学药品后得到活性炭。由于所有活化剂为影响热解并抑制焦油生成的脱水剂，因而可提高活性炭的产量，同时化学活化所需温度往往比物理活化要低。常用的活化剂为碱或碱土金属以及部分酸，如：KOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $ZnCl_2$ 、 H_3PO_4 、 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 等^[61]。不同活化剂及其用量使化学活化法在制备不同孔径分布及不同表面化学特性的活性炭方面变得更加灵活。通过对活性炭表面进行一系列化学和物理处理，调节活性炭表面含氧和含氮官能团种类及数量，调整表面酸碱性和极性，可以显著增强活性炭的吸附选择性能力。目前主要集中在通过酸（特别是 HNO_3 ）的氧化^[62]，提高活性炭表面酸性基团上。

活性炭的吸附性减弱后，可以再生。方法是把活性炭置于容器里，通入一定压强的水蒸气，然后在一定量氧气存在下，加热到 400℃，以除掉表面上的吸附物质^[64,65]。

此外，活性炭的吸附能力一般跟它的比表面积成正比，活性炭颗粒越细，其比表面积就越大，也就具有较大的吸附能力。而粒状活性炭虽然脱色能力较小，但因其机械强度大，常以固定床形式使脱色吸附操作连续化。

活性炭的用途很多。广泛应用于几乎所有的国民经济部门和人们的日常生活。粉末炭可用于液相脱色，脱臭精制，上下水净化。粒状炭应用于气相吸附，溶剂回收，空气净化，香烟滤嘴，此外还可用于氯乙烯、醋酸乙烯合成催化剂，贵金属催化剂的载体。近年来，随着科技的迅速发展，促进了活性炭开发高比表面、高孔容、高吸附容量的高性能活性炭、超细活性炭，活性炭各种各样的制品不断涌现。而这些活性炭新品系在高新电子电极、新型催化剂载体、电能和高能量密度物质（如压缩或液化氢气、天然气等）贮存、电动汽车、功能性绿色环保等诸多领域的应用都屡见有关文献，不少已投放市场。我国的活性炭工作者也在不懈努力，有些方面已取得突破，可以预期在新世纪里，我国活性炭在高新技术领域将占有一席之地。

2.3.2 活性炭脱色工艺及其影响因素

2.3.2.1 活性炭用量对脱色效果的影响

在活性炭脱色方面研究较多的是对印染废水和糖液的脱色。其中，张小璇等人^[42]曾用河北保定净化材料厂生产的 GWB-3X 型椰壳活性炭对含酸性品红、碱性品红和活性黑 B-133 的高浓度模拟染料废水进行脱色研究，在水浴恒温振荡器内恒温振荡一定时间后，经离心分离后取上层清液测定其浓度，发现浓度为 250mg/L 的酸性品红、碱性品红和活性黑 B-133 染料废水在室温下的最佳活性炭用量分别为废水处理量的 0.8%、1.0% 和 2.0%，在脱色率达到一定数值后，继续增加活性炭用量，废水的脱色率增加很少。此外，杨云^[67]、汪建明^[43]、向东^[45]等人也曾用活性炭对大枣渣多糖、蔗糖热聚合产物和南瓜粗多糖液进行了脱色研究，从他们的研究成果中可以发现，活性炭在大枣渣多糖、蔗糖热聚合产物和南瓜粗多糖液的脱色处理中，其用量一般为所需处理溶液量的

合或浸渍，在一定温度下经过炭化和活化，并回收化学药品后得到活性炭。由于所有活化剂为影响热解并抑制焦油生成的脱水剂，因而可提高活性炭的产量，同时化学活化所需温度往往比物理活化要低。常用的活化剂为碱或碱土金属以及部分酸，如：KOH、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $ZnCl_2$ 、 H_3PO_4 、 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 等^[61]。不同活化剂及其用量使化学活化法在制备不同孔径分布及不同表面化学特性的活性炭方面变得更加灵活。通过对活性炭表面进行一系列化学和物理处理，调节活性炭表面含氧和含氮官能团种类及数量，调整表面酸碱性和极性，可以显著增强活性炭的吸附选择性能力。目前主要集中在通过酸（特别是 HNO_3 ）的氧化^[62]，提高活性炭表面酸性基团上。

活性炭的吸附性减弱后，可以再生。方法是把活性炭置于容器里，通入一定压强的水蒸气，然后在一定量氧气存在下，加热到 400℃，以除掉表面上的吸附物质^[64,65]。

此外，活性炭的吸附能力一般跟它的比表面积成正比，活性炭颗粒越细，其比表面积就越大，也就具有较大的吸附能力。而粒状活性炭虽然脱色能力较小，但因其机械强度大，常以固定床形式使脱色吸附操作连续化。

活性炭的用途很多。广泛应用于几乎所有的国民经济部门和人们的日常生活。粉末炭可用于液相脱色，脱臭精制，上下水净化。粒状炭应用于气相吸附，溶剂回收，空气净化，香烟滤嘴，此外还可用于氯乙烯、醋酸乙烯合成催化剂，贵金属催化剂的载体。近年来，随着科技的迅速发展，促进了活性炭开发高比表面、高孔容、高吸附容量的高性能活性炭、超细活性炭，活性炭各种各样的制品不断涌现。而这些活性炭新品系在高新电子电极、新型催化剂载体、电能和高能量密度物质（如压缩或液化氢气、天然气等）贮存、电动汽车、功能性绿色环保等诸多领域的应用都屡见有关文献，不少已投放市场。我国的活性炭工作者也在不懈努力，有些方面已取得突破，可以预期在新世纪里，我国活性炭在高新技术领域将占有一席之地。

2.3.2 活性炭脱色工艺及其影响因素

2.3.2.1 活性炭用量对脱色效果的影响

在活性炭脱色方面研究较多的是对印染废水和糖液的脱色。其中，张小璇等人^[42]曾用河北保定净化材料厂生产的 GWB-3X 型椰壳活性炭对含酸性品红、碱性品红和活性黑 B-133 的高浓度模拟染料废水进行脱色研究，在水浴恒温振荡器内恒温振荡一定时间后，经离心分离后取上层清液测定其浓度，发现浓度为 250mg/L 的酸性品红、碱性品红和活性黑 B-133 染料废水在室温下的最佳活性炭用量分别为废水处理量的 0.8%、1.0% 和 2.0%，在脱色率达到一定数值后，继续增加活性炭用量，废水的脱色率增加很少。此外，杨云^[67]、汪建明^[43]、向东^[45]等人也曾用活性炭对大枣渣多糖、蔗糖热聚合产物和南瓜粗多糖液进行了脱色研究，从他们的研究成果中可以发现，活性炭在大枣渣多糖、蔗糖热聚合产物和南瓜粗多糖液的脱色处理中，其用量一般为所需处理溶液量的

1%~3%左右，且处理同体积溶液时，粉状炭用量比颗粒炭用量少^[68]。

2.3.2.2 温度对脱色效果的影响

在不同温度条件下，张小璇等^[42]人用GWB-3X型椰壳活性炭对酸性品红、碱性品红和活性黑B-133染料废水分别处理3、5、6、17h，讨论温度对染料废水脱色率的影响，在操作温度由25℃升高到70℃时，酸性品红染料废水的脱色率由93.96%增加到了99.48%，碱性品红染料废水的脱色率由88.07%增加到了99.22%，活性黑B-133染料废水的脱色率由8.71%增加到了70.95%。酸性品红和碱性品红增加幅度较小，活性黑B-133染料废水的脱色率的增加幅度较大。张小璇等^[42]人认为，从实际应用角度看，为了避免操作过程复杂，实验温度宜选择室温，用适当增加活性炭量的方法来达到相同的脱色效果。

赖凤英等^[44]人在100克糖浆中加入0.3%活性炭，在固定吸附30分钟，改变吸附温度的条件下，测定了活性炭在不同温度下对糖浆的脱色率，整理其实验数据得图1-6。

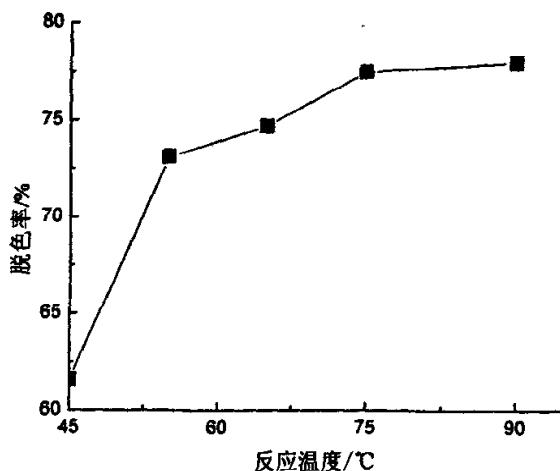


Figure 1-6 Relation of reaction temperature and decoloration rate

图 1-6 反应温度与脱色率关系

由图1-6可知，当温度由75℃提升到90℃时，脱色率增加不大，赖凤英等^[44]人认为在对糖浆脱色操作中，选取脱色温度为75℃是比较合适的。

而向东等人^[45]在对南瓜粗多糖液等有色物质的脱色研究中，在经正交试验考察脱色时间、温度、活性炭用量对南瓜粗多糖液的脱色影响后发现，脱色温度对南瓜粗多糖液的脱色效果影响最大。经对比，他们认为南瓜粗多糖液最佳脱色温度为60℃。

2.3.2.3 反应时间对脱色效果的影响

因活性炭从开始吸附脱色到吸附达饱和，需要一定的时间，所以反应时间是影响脱色率的一个重要因素，但在不同脱色介质中反应时间所起的影响作用是不同的。杨云等^[67]

人曾以温度、pH值、反应时间和活性炭添加量为主要影响因素对大枣渣多糖脱色工艺进行了研究,经试验后发现,反应时间为最主要影响因素,其方差分析见表1-3。

Table1-3 Variance analytical of active carbon decoloration

表 1-3 活性炭脱色方差分析表

方差来源	离差平方和	自由度	方差	F 值	显著性
温度/℃	45.29	2	22.65	2.85	
反应时间/min	666.89	2	333.44	41.96	*
活性炭添加量/%	37.80	2	18.90	2.38	
pH 值	15.89	2	74.95		

注: *有显著性影响, $F_{0.05}(2,2)=19$, $F(2,2)=99$ 。

而向东等人^[45]在对南瓜粗多糖液的脱色研究中,在经正交试验考察脱色时间、温度、活性炭用量对南瓜粗多糖液的脱色影响后发现,反应时间对南瓜粗多糖液的脱色影响作用最小。可见,对不同的介质进行脱色,反应时间所起的作用是不同的。

2.3.2.4 pH值对脱色效果的影响

张小璇等^[42]人为了确定pH值对染料废水脱色率的影响,以酸性品红、碱性品红和活性黑B-133染料废水为研究对象,在不同的pH值下进行实验,实验结果如图1-6所示,酸性品红废水的脱色率随着pH值的增大而减小;碱性品红废水的脱色率随着pH值的增大而增加;对活性黑B-133废水,脱色率随pH值的变化无一定的规律,这样的结果与染料废水本身的组成与性质有关。

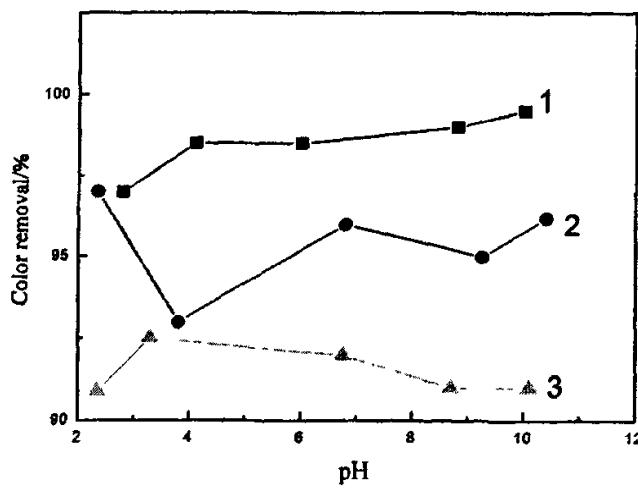


Figure1-7 Effect of pH value

图 1-7 pH 值对脱色率的影响

(其中: 1、碱性品红; 2、活性黑B-133; 3、酸性品红)

由图可知, 废水的pH值在2~11之间变化时, 酸性品红、碱性品红、活性黑B-133废水的脱色率分别在91%~95%、97.5%~100%、92.5%~97.5%之间变化, 从整体来看, pH值的变化对废水脱色率没有太大的影响。

2.3.2.5 活性炭形状对脱色率的影响

常瑜等人^[66]采用721型分光光度计, 测定波长为530nm, 将去离子水的透光率定为100%, 然后测定四种不同型号的活性炭处理透光率为18.2%的深棕色料液, 试验结果如表1-4所示。

Table1-4 Comparison of active carbon decolorization ability

表1-4 活性炭脱色能力比较

活性炭型号	P _r -20	Z _r -15	Q _r -20	P _r -16	粉状炭 (P _r -16)
外观	深棕	深棕	深黄	浅黄	透明
比重 (20 ⁰)	1.016	1.018	1.012	1.011	1.011
透光率 (%)	23.4	37.0	65.8	82.9	98.8

经过对比实验证实, 当温度为70℃, 炭用量为5克活性炭/100毫升料液, 粉状炭的吸附能力明显高于颗粒状炭。而且粉状炭脱色设备简单, 操作方法容易掌握, 废活性炭再生或再利用也比较简单, 价格上粉状炭也仅为粒状炭的一半。因此, 使用粉状炭脱色无论在工艺上还在经济上都是合理的。

2.3.3 小结

综合以往文献资料, 发现活性炭具有以下特点:

- 1、活性炭(特别是粉状活性炭)具有巨大的比表面积, 具有较强的吸附能力;
- 2、活性炭表面具有多种官能团, 除对有机物质具有较强吸附作用外, 对无机物和金属离子也有一定的吸附作用^[47] (例如对Fe²⁺、Cu²⁺和Zn²⁺离子的吸附率分别达89.26%、96.93%和94.46%);
- 3、活性炭吸附主要是物理吸附, 在脱色过程中避免了带入新的杂质, 且脱色后过滤也比较容易;
- 4、活性炭种类繁多, 价格比较便宜, 且脱色后废炭处理比较容易, 可循环利用。

以往研究成果表明, 影响活性炭脱色的主要工艺条件有活性炭添加量、脱色温度、脱色时间、pH值和活性炭形状, 其中活性炭添加量一般为所需处理溶液量的1%~3%左右; 最佳脱色温度一般在25~85℃之间; 最佳脱色时间一般在20~60min之间; pH值对脱色率影响不大; 采用粉状活性炭脱色比采用颗粒状活性炭更高效、更经济。

2.4 研究设想

总结已有研究成果, 可以发现, 湿法磷酸脱色脱氟是磷酸企业生产流程中一个相当

由图可知, 废水的pH值在2~11之间变化时, 酸性品红、碱性品红、活性黑B-133废水的脱色率分别在91%~95%、97.5%~100%、92.5%~97.5%之间变化, 从整体来看, pH值的变化对废水脱色率没有太大的影响。

2.3.2.5 活性炭形状对脱色率的影响

常瑜等人^[66]采用721型分光光度计, 测定波长为530nm, 将去离子水的透光率定为100%, 然后测定四种不同型号的活性炭处理透光率为18.2%的深棕色料液, 试验结果如表1-4所示。

Table1-4 Comparison of active carbon decolorization ability

表1-4 活性炭脱色能力比较

活性炭型号	P _r -20	Z _r -15	Q _r -20	P _r -16	粉状炭 (P _r -16)
外观	深棕	深棕	深黄	浅黄	透明
比重 (20 ⁰)	1.016	1.018	1.012	1.011	1.011
透光率 (%)	23.4	37.0	65.8	82.9	98.8

经过对比实验证实, 当温度为70℃, 炭用量为5克活性炭/100毫升料液, 粉状炭的吸附能力明显高于颗粒状炭。而且粉状炭脱色设备简单, 操作方法容易掌握, 废活性炭再生或再利用也比较简单, 价格上粉状炭也仅为粒状炭的一半。因此, 使用粉状炭脱色无论在工艺上还在经济上都是合理的。

2.3.3 小结

综合以往文献资料, 发现活性炭具有以下特点:

- 1、活性炭(特别是粉状活性炭)具有巨大的比表面积, 具有较强的吸附能力;
- 2、活性炭表面具有多种官能团, 除对有机物质具有较强吸附作用外, 对无机物和金属离子也有一定的吸附作用^[47] (例如对Fe²⁺、Cu²⁺和Zn²⁺离子的吸附率分别达89.26%、96.93%和94.46%);
- 3、活性炭吸附主要是物理吸附, 在脱色过程中避免了带入新的杂质, 且脱色后过滤也比较容易;
- 4、活性炭种类繁多, 价格比较便宜, 且脱色后废炭处理比较容易, 可循环利用。

以往研究成果表明, 影响活性炭脱色的主要工艺条件有活性炭添加量、脱色温度、脱色时间、pH值和活性炭形状, 其中活性炭添加量一般为所需处理溶液量的1%~3%左右; 最佳脱色温度一般在25~85℃之间; 最佳脱色时间一般在20~60min之间; pH值对脱色率影响不大; 采用粉状活性炭脱色比采用颗粒状活性炭更高效、更经济。

2.4 研究设想

总结已有研究成果, 可以发现, 湿法磷酸脱色脱氟是磷酸企业生产流程中一个相当

由图可知, 废水的pH值在2~11之间变化时, 酸性品红、碱性品红、活性黑B-133废水的脱色率分别在91%~95%、97.5%~100%、92.5%~97.5%之间变化, 从整体来看, pH值的变化对废水脱色率没有太大的影响。

2.3.2.5 活性炭形状对脱色率的影响

常瑜等人^[66]采用721型分光光度计, 测定波长为530nm, 将去离子水的透光率定为100%, 然后测定四种不同型号的活性炭处理透光率为18.2%的深棕色料液, 试验结果如表1-4所示。

Table1-4 Comparison of active carbon decolorization ability

表1-4 活性炭脱色能力比较

活性炭型号	P _r -20	Z _r -15	Q _r -20	P _r -16	粉状炭 (P _r -16)
外观	深棕	深棕	深黄	浅黄	透明
比重 (20 ⁰)	1.016	1.018	1.012	1.011	1.011
透光率 (%)	23.4	37.0	65.8	82.9	98.8

经过对比实验证实, 当温度为70℃, 炭用量为5克活性炭/100毫升料液, 粉状炭的吸附能力明显高于颗粒状炭。而且粉状炭脱色设备简单, 操作方法容易掌握, 废活性炭再生或再利用也比较简单, 价格上粉状炭也仅为粒状炭的一半。因此, 使用粉状炭脱色无论在工艺上还在经济上都是合理的。

2.3.3 小结

综合以往文献资料, 发现活性炭具有以下特点:

- 1、活性炭(特别是粉状活性炭)具有巨大的比表面积, 具有较强的吸附能力;
- 2、活性炭表面具有多种官能团, 除对有机物质具有较强吸附作用外, 对无机物和金属离子也有一定的吸附作用^[47] (例如对Fe²⁺、Cu²⁺和Zn²⁺离子的吸附率分别达89.26%、96.93%和94.46%);
- 3、活性炭吸附主要是物理吸附, 在脱色过程中避免了带入新的杂质, 且脱色后过滤也比较容易;
- 4、活性炭种类繁多, 价格比较便宜, 且脱色后废炭处理比较容易, 可循环利用。

以往研究成果表明, 影响活性炭脱色的主要工艺条件有活性炭添加量、脱色温度、脱色时间、pH值和活性炭形状, 其中活性炭添加量一般为所需处理溶液量的1%~3%左右; 最佳脱色温度一般在25~85℃之间; 最佳脱色时间一般在20~60min之间; pH值对脱色率影响不大; 采用粉状活性炭脱色比采用颗粒状活性炭更高效、更经济。

2.4 研究设想

总结已有研究成果, 可以发现, 湿法磷酸脱色脱氟是磷酸企业生产流程中一个相当

重要的组成部分，其工艺水平的高低将对磷酸质量和企业经济效益产生重要的影响。在以往的研究中，湿法磷酸化学法脱氟规律研究相对比较多，而湿法磷酸脱色方面的研究则很少，尤其是在湿法磷酸脱氟的同时进行脱色的一步法工艺的研究报道还没有发现。

经调研发现，目前相当多的磷酸企业在净化湿法磷酸生产中大多采用分步除杂净化工艺。因湿法磷酸中含杂质种类较多，势必造成净化工艺流程较长，操作复杂，磷酸损失率较高，企业设备投资大，耗能较多，经济效益不明显。如果能将湿法磷酸净化过程简化，将脱色和脱氟过程合二为一，尽可能缩短工艺流程，找到一条高效、低耗、操作简单、设备投资少等特点的生产工艺流程，在湿法磷酸净化过程中实现一步法脱色脱氟，使经过脱色脱氟处理后的湿法磷酸色度和含氟量均有较大程度降低，将会明显减少磷酸净化过程中的能耗和损耗，降低生产成本，对磷酸企业产生积极的推动作用。

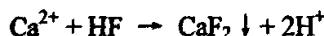
为实现湿法磷酸一步法脱色脱氟，综合以上脱色脱氟影响因素分析以及湿法磷酸脱色脱氟效果和生产成本，本研究拟选取粉状活性炭和碳酸钠为脱色剂和脱氟剂，并选取对脱色脱氟影响较大的反应温度、反应时间、活性炭添加量、脱氟剂添加量和静置时间为工艺操作参数，采用正交和单因素相结合的试验方法，在搅拌条件下，以干粉方式添加脱色剂和脱氟剂，在静置一定时间后过滤，然后测定其色度和含氟量，最终找出湿法磷酸一步法脱色脱氟最佳工艺条件。

第二章 理论分析

2.1 湿法磷酸脱色脱氟理论依据

2.1.1 脱氟原理

湿法磷酸化学法脱氟是基于氟在磷酸中的存在形态和某些氟化物溶解度低的特点来进行的。目前，化学法脱氟主要是通过向湿法磷酸中添加碳酸钾、碳酸钠或磷酸钠等碱盐或碱土盐类，使湿法磷酸中的 F^- 、 SiF_6^{2-} 、 SiF_x^{3-x} 、 AlF_x^{3-x} 与 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子发生沉淀反应，在加热条件下主要发生如下反应^[20,69-71]：



除上述反应外，在 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 含量高的磷酸中可能会形成氟钠镁铝石型的络合盐，其组成可用通式 $Na_xMg_xAl_{2-x}(F, OH)_6 \cdot H_2O$ 表示，其中 x 为 0.2~1，F 和 OH 的摩尔比为 3~1。在碱金属浓度低时，亦可能沉淀析出组成为 $Ca_4SO_4(AlF_6)(SiF_6)(OH) \cdot 12H_2O$ 的络合盐。

傅亚男^[2]等人曾对磷酸浓度和温度对氟硅酸钠和氟硅酸钾溶解度的影响进行研究，得到了氟硅酸钠和氟硅酸钾溶解度与磷酸浓度和温度的关系如图 2-1 所示：

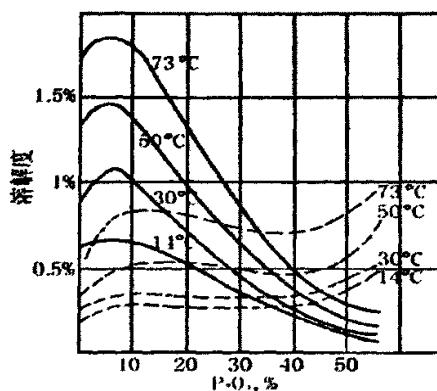


Figure 2-1 Effect of sodium fluorosilicate and potassium fluorosilicate's solubility under phosphoric acid's concentration and temperature

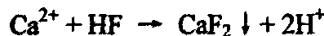
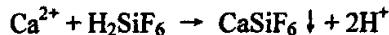
图 2-1 磷酸浓度和温度对氟硅酸钠(实线)和氟硅酸钾(虚线)溶解度的影响

第二章 理论分析

2.1 湿法磷酸脱色脱氟理论依据

2.1.1 脱氟原理

湿法磷酸化学法脱氟是基于氟在磷酸中的存在形态和某些氟化物溶解度低的特点来进行的。目前，化学法脱氟主要是通过向湿法磷酸中添加碳酸钾、碳酸钠或磷酸钠等碱盐或碱土盐类，使湿法磷酸中的 F^- 、 SiF_6^{2-} 、 SiF_x^{3-x} 、 AlF_x^{3-x} 与 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子发生沉淀反应，在加热条件下主要发生如下反应^[20,69-71]：



除上述反应外，在 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 含量高的磷酸中可能会形成氟钠镁铝石型的络合盐，其组成可用通式 $Na_xMg_xAl_{2-x}(F, OH)_6 \cdot H_2O$ 表示，其中 x 为 0.2~1，F 和 OH 的摩尔比为 3~1。在碱金属浓度低时，亦可能沉淀析出组成为 $Ca_4SO_4(AlF_6)(SiF_6)(OH) \cdot 12H_2O$ 的络合盐。

傅亚男^[2]等人曾对磷酸浓度和温度对氟硅酸钠和氟硅酸钾溶解度的影响进行研究，得到了氟硅酸钠和氟硅酸钾溶解度与磷酸浓度和温度的关系如图 2-1 所示：

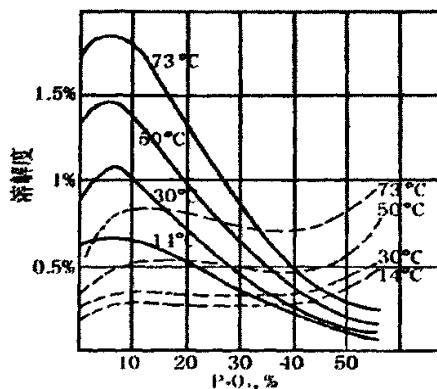


Figure 2-1 Effect of sodium fluorosilicate and potassium fluorosilicate's solubility under phosphoric acid's concentration and temperature

图 2-1 磷酸浓度和温度对氟硅酸钠(实线)和氟硅酸钾(虚线)溶解度的影响

从图 2-1 可知, 在含 P_2O_5 超过 10% 的磷酸溶液中, 氟硅酸钠在磷酸中的溶解度随着溶解温度和磷酸中 P_2O_5 的浓度增加而下降。在磷酸温度为 30℃, 磷酸浓度为 40% P_2O_5 时, 氟硅酸钠溶解度约为 0.25% 左右, 氟硅酸钾溶解度约为 0.35% 左右。当磷酸浓度低于 35% P_2O_5 时, 氟硅酸钾的溶解度比氟硅酸钠的低, 而当磷酸浓度高于 35% P_2O_5 时, 氟硅酸钾的溶解度比氟硅酸钠的高。在一定磷酸浓度下, 随温度提高, 氟硅酸盐的溶解度上升。

氟铝酸钠是一种络合氟化物, 微溶于水, 298 K 下在水中的溶解度为 0.042%, 并随 pH 值提高而增大, 随 F^- 和 Na^+ 浓度上升而下降。氟铁酸盐也有类似规律。

氟化钙在水中的溶解度极低, 仅为 0.016 g/L, 微溶于冷的稀酸, 并能与热硫酸作用生成氟化氢气体。

2.1.2 脱色原理

活性炭能吸附湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子, 起到脱色脱氟的作用, 其主要原因是因为在制备活性炭过程中, 炭中许多大小不同的孔隙表面一部分被烧掉, 结构出现不完整, 加之灰分和其他杂原子的存在, 使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和价, 氧和其它杂原子吸附在这些缺陷上, 使活性炭产生了各种各样的吸附特性^[47], 湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子就是与活性炭中的这些缺陷结合而被吸附在活性炭上, 从而达到脱色脱氟的目的。吸附过程分为外扩散、内扩散和吸附三个步骤, 通常物理吸附是瞬间完成的, 因此活性炭吸附速度的快慢, 取决于外扩散和内扩散, 也就是吸附质从流体通过扩散作用传递到活性炭外表面的速度以及吸附质从活性炭的外表面通过颗粒上的微孔扩散进入颗粒内部到达内部表面的速度, 所以反应温度、反应时间和活性炭颗粒大小对吸附成效有较大的影响。

活性炭表面存在着对吸附作用产生重要影响的多种官能团, 主要是含氧官能团和含氮官能团, 这些官能团的化学特性对吸附作用有着显著的影响^[72,73]。这些官能团通过与湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子发生交换吸附, 从而起到脱色脱氟的作用。湿法磷酸中的有机物分子与活性炭表面间的化学相互作用有可能相当显著, 甚至超过物理相互作用^[74,75]。这种相互作用是三个因子的函数^[73]: (1) 目标分子的分子结构; (2) 活性炭的表面化学; (3) 溶液化学。

磷酸作为化学法制备活性炭常用的药品之一, 在制备活性炭工艺上有特殊作用, 改变磷酸用量、活化浓度、活化时间、活化温度等因素, 将对活性炭性能改变有较大的影响。张会平等^[76]人曾用磷酸活化法对活性炭的吸附性能和孔结构特性进行过研究, 结果表明, 浸渍比、活化时间和活化温度对活性炭的吸附性能和孔结构特性都有影响, 浸渍比是其中最重要的影响因素。

此外, 相关实验表明^[77], 经过酸处理后, 活性炭表面含氧基团增加, 表面极性增强, 对极性较弱的物质吸附能力减弱; 此外, 活性炭孔比容积增加, 结构中的部分微孔和原

从图 2-1 可知, 在含 P_2O_5 超过 10% 的磷酸溶液中, 氟硅酸钠在磷酸中的溶解度随着溶解温度和磷酸中 P_2O_5 的浓度增加而下降。在磷酸温度为 30℃, 磷酸浓度为 40% P_2O_5 时, 氟硅酸钠溶解度约为 0.25% 左右, 氟硅酸钾溶解度约为 0.35% 左右。当磷酸浓度低于 35% P_2O_5 时, 氟硅酸钾的溶解度比氟硅酸钠的低, 而当磷酸浓度高于 35% P_2O_5 时, 氟硅酸钾的溶解度比氟硅酸钠的高。在一定磷酸浓度下, 随温度提高, 氟硅酸盐的溶解度上升。

氟铝酸钠是一种络合氟化物, 微溶于水, 298 K 下在水中的溶解度为 0.042%, 并随 pH 值提高而增大, 随 F^- 和 Na^+ 浓度上升而下降。氟铁酸盐也有类似规律。

氟化钙在水中的溶解度极低, 仅为 0.016 g/L, 微溶于冷的稀酸, 并能与热硫酸作用生成氟化氢气体。

2.1.2 脱色原理

活性炭能吸附湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子, 起到脱色脱氟的作用, 其主要原因是因为在制备活性炭过程中, 炭中许多大小不同的孔隙表面一部分被烧掉, 结构出现不完整, 加之灰分和其他杂原子的存在, 使活性炭的基本结构产生缺陷和不饱和价, 氧和其它杂原子吸附在这些缺陷上, 使活性炭产生了各种各样的吸附特性^[47], 湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子就是与活性炭中的这些缺陷结合而被吸附在活性炭上, 从而达到脱色脱氟的目的。吸附过程分为外扩散、内扩散和吸附三个步骤, 通常物理吸附是瞬间完成的, 因此活性炭吸附速度的快慢, 取决于外扩散和内扩散, 也就是吸附质从流体通过扩散作用传递到活性炭外表面的速度以及吸附质从活性炭的外表面通过颗粒上的微孔扩散进入颗粒内部到达内部表面的速度, 所以反应温度、反应时间和活性炭颗粒大小对吸附成效有较大的影响。

活性炭表面存在着对吸附作用产生重要影响的多种官能团, 主要是含氧官能团和含氮官能团, 这些官能团的化学特性对吸附作用有着显著的影响^[72,73]。这些官能团通过与湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子发生交换吸附, 从而起到脱色脱氟的作用。湿法磷酸中的有机物分子与活性炭表面间的化学相互作用有可能相当显著, 甚至超过物理相互作用^[74,75]。这种相互作用是三个因子的函数^[73]: (1) 目标分子的分子结构; (2) 活性炭的表面化学; (3) 溶液化学。

磷酸作为化学法制备活性炭常用的药品之一, 在制备活性炭工艺上有特殊作用, 改变磷酸用量、活化浓度、活化时间、活化温度等因素, 将对活性炭性能改变有较大的影响。张会平等^[76]人曾用磷酸活化法对活性炭的吸附性能和孔结构特性进行过研究, 结果表明, 浸渍比、活化时间和活化温度对活性炭的吸附性能和孔结构特性都有影响, 浸渍比是其中最重要的影响因素。

此外, 相关实验表明^[77], 经过酸处理后, 活性炭表面含氧基团增加, 表面极性增强, 对极性较弱的物质吸附能力减弱; 此外, 活性炭孔比容积增加, 结构中的部分微孔和原

先堵塞封闭的小孔被氧化扩大或打开而成为中孔（过渡孔），原有的中孔（过渡孔）则被进一步扩大为大孔，对大分子物质的吸附作用增强。活性炭在酸中的这些特性变化，将影响其对湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子的吸附作用。

2.2 湿法磷酸一步法脱色脱氟的工艺及其原理

2.2.1 湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺

将脱色和脱氟过程合二为一的一步法脱色脱氟工艺流程如图 2-1 所示。在脱色脱氟反应器中加入待处理的湿法磷酸，在恒温和搅拌的条件下，首先加入适量活性炭，在反应器中反应一定时间后，冷至室温，然后边搅拌边加入一定量的碳酸钠，待反应完全后静置，整个工艺过程在同一反应器中进行，过滤后可得脱色脱氟磷酸。

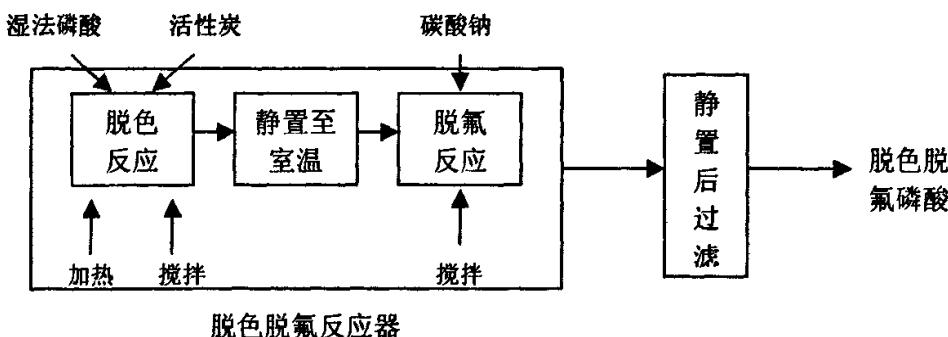


Figure 2-1 Technology process of single-step decolorization

and defluorinate of wet-process phosphoric acid

图 2-1 湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺流程图

2.2.2 湿法磷酸一步法脱色脱氟原理

在湿法磷酸一步法脱色脱氟反应中，添加的活性炭将吸附湿法磷酸中的有机物和部分有色金属离子和无机物，因磷酸有一定的粘度，加热和搅拌将加速分子运动，促进活性炭的吸附作用，缩短吸附反应时间；向湿法磷酸中添加碳酸钠，将会使磷酸中的氟以氟硅酸钠或氟铝酸钠的形式从磷酸中沉淀出来，搅拌将会促使反应完全和缩短反应时间，沉淀将和活性炭一起过滤除去，从而达到脱色脱氟的目的。在一步法脱色脱氟工艺中，将同时考虑湿法磷酸脱色和脱氟作用，选择脱色和脱氟最优工艺条件。

2.3 湿法磷酸脱色脱氟工艺条件分析

根据脱色脱氟原理分析可知，湿法磷酸脱色主要是通过活性炭的吸附作用，将有色有机物质和无机物质以及有色金属离子吸附后除去。湿法磷酸中的氟主要是通过与碳酸钠生成氟硅酸盐或氟铝酸盐，并被活性炭所吸附，通过过滤从湿法磷酸中脱除。此外，

先堵塞封闭的小孔被氧化扩大或打开而成为中孔（过渡孔），原有的中孔（过渡孔）则被进一步扩大为大孔，对大分子物质的吸附作用增强。活性炭在酸中的这些特性变化，将影响其对湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子的吸附作用。

2.2 湿法磷酸一步法脱色脱氟的工艺及其原理

2.2.1 湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺

将脱色和脱氟过程合二为一的一步法脱色脱氟工艺流程如图 2-1 所示。在脱色脱氟反应器中加入待处理的湿法磷酸，在恒温和搅拌的条件下，首先加入适量活性炭，在反应器中反应一定时间后，冷至室温，然后边搅拌边加入一定量的碳酸钠，待反应完全后静置，整个工艺过程在同一反应器中进行，过滤后可得脱色脱氟磷酸。

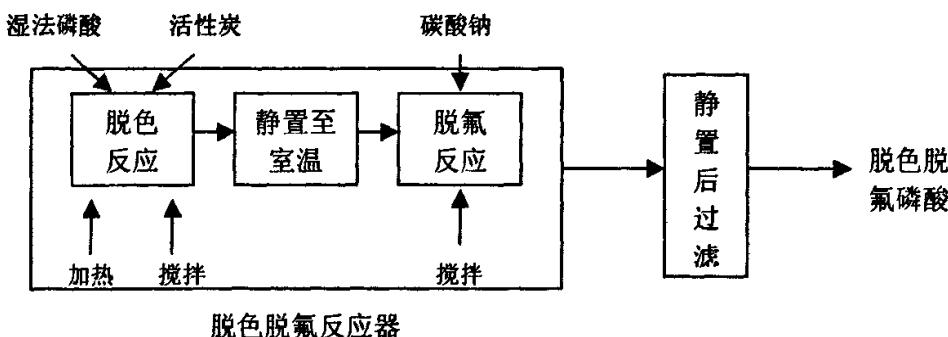


Figure 2-1 Technology process of single-step decolorization

and defluorinate of wet-process phosphoric acid

图 2-1 湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺流程图

2.2.2 湿法磷酸一步法脱色脱氟原理

在湿法磷酸一步法脱色脱氟反应中，添加的活性炭将吸附湿法磷酸中的有机物和部分有色金属离子和无机物，因磷酸有一定的粘度，加热和搅拌将加速分子运动，促进活性炭的吸附作用，缩短吸附反应时间；向湿法磷酸中添加碳酸钠，将会使磷酸中的氟以氟硅酸钠或氟铝酸钠的形式从磷酸中沉淀出来，搅拌将会促使反应完全和缩短反应时间，沉淀将和活性炭一起过滤除去，从而达到脱色脱氟的目的。在一步法脱色脱氟工艺中，将同时考虑湿法磷酸脱色和脱氟作用，选择脱色和脱氟最优工艺条件。

2.3 湿法磷酸脱色脱氟工艺条件分析

根据脱色脱氟原理分析可知，湿法磷酸脱色主要是通过活性炭的吸附作用，将有色有机物质和无机物质以及有色金属离子吸附后除去。湿法磷酸中的氟主要是通过与碳酸钠生成氟硅酸盐或氟铝酸盐，并被活性炭所吸附，通过过滤从湿法磷酸中脱除。此外，

先堵塞封闭的小孔被氧化扩大或打开而成为中孔（过渡孔），原有的中孔（过渡孔）则被进一步扩大为大孔，对大分子物质的吸附作用增强。活性炭在酸中的这些特性变化，将影响其对湿法磷酸中的有色金属离子、有机物分子以及含氟分子的吸附作用。

2.2 湿法磷酸一步法脱色脱氟的工艺及其原理

2.2.1 湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺

将脱色和脱氟过程合二为一的一步法脱色脱氟工艺流程如图 2-1 所示。在脱色脱氟反应器中加入待处理的湿法磷酸，在恒温和搅拌的条件下，首先加入适量活性炭，在反应器中反应一定时间后，冷至室温，然后边搅拌边加入一定量的碳酸钠，待反应完全后静置，整个工艺过程在同一反应器中进行，过滤后可得脱色脱氟磷酸。

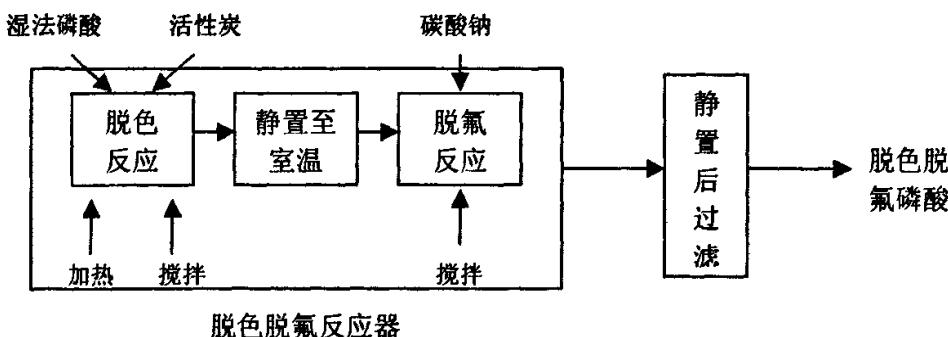


Figure 2-1 Technology process of single-step decolorization

and defluorinate of wet-process phosphoric acid

图 2-1 湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺流程图

2.2.2 湿法磷酸一步法脱色脱氟原理

在湿法磷酸一步法脱色脱氟反应中，添加的活性炭将吸附湿法磷酸中的有机物和部分有色金属离子和无机物，因磷酸有一定的粘度，加热和搅拌将加速分子运动，促进活性炭的吸附作用，缩短吸附反应时间；向湿法磷酸中添加碳酸钠，将会使磷酸中的氟以氟硅酸钠或氟铝酸钠的形式从磷酸中沉淀出来，搅拌将会促使反应完全和缩短反应时间，沉淀将和活性炭一起过滤除去，从而达到脱色脱氟的目的。在一步法脱色脱氟工艺中，将同时考虑湿法磷酸脱色和脱氟作用，选择脱色和脱氟最优工艺条件。

2.3 湿法磷酸脱色脱氟工艺条件分析

根据脱色脱氟原理分析可知，湿法磷酸脱色主要是通过活性炭的吸附作用，将有色有机物质和无机物质以及有色金属离子吸附后除去。湿法磷酸中的氟主要是通过与碳酸钠生成氟硅酸盐或氟铝酸盐，并被活性炭所吸附，通过过滤从湿法磷酸中脱除。此外，

活性炭还因表面含有多种官能团，对其他氟盐也有较强的吸附作用，从而达到降低湿法磷酸中氟含量和有色物质的目的。

由反应动力学原理可知，影响吸附反应和沉淀反应进行的主要影响因素有：反应物用量、反应温度、反应时间、反应压力和沉降时间等。本课题主要是针对磷酸企业在湿法磷酸脱色脱氟生产时的可行工艺条件进行研究的，因此所研究的工艺条件必须达到以下要求：

- 1、生产工艺条件具有代表性和通用性，大部分磷酸企业都能具有；
- 2、对生产设备无特殊要求，用普通设备即可达到脱色脱氟的目的；
- 3、生产工艺具有操作简便的特点。
- 4、在不改变原有的生产流程中也能实现。

综合以上生产要求及湿法磷酸脱色脱氟主要影响因素，选择常压条件下反应，考察反应温度、反应时间、脱色剂和脱氟剂用量以及静置时间为主要工艺参数对湿法磷酸净化效果的影响，以达到有效地降低设备的成本费用，降低生产能耗、提高经济效益、减少环境污染的目的。

第三章 一步法脱氟脱色工艺条件的实验

3.1 实验原料

实验用湿法磷酸由广西柳州某化工厂提供, 磷酸含量为 64.06%, 含氟量约为 0.21mg/ml, 密度为 1.49g/ml, 呈棕褐色, 长期静置会在容器底部发现有少量絮状沉淀。

工业级颗粒活性炭, 工业级粉状活性炭, 分析纯级粉状活性炭, 分析纯级碳酸钠。

3.2 实验装置

Table 3-1 The tests instruments

表 3-1 实验仪器

仪 器 名 称	型 号	生 产 厂 家
精密离子计	PXS—450 型	上海大普仪器有限公司
光栅分光光度计	722 型	上海精密科学仪器有限公司
氟离子选择电极	pF-1 型	上海精密科学仪器有限公司
甘汞参比电极	232 型	上海精密科学仪器有限公司
精密恒温浴槽	HS-4 型	辽阳市恒温仪器厂
磁力搅拌器	JBZ—14 型	上海大中分析仪器厂
无级恒速搅拌器	DW—1 型	巩义市英峪予华仪器厂
循环水式真空泵	SHZ—D(III)型	巩义市英峪予华仪器厂

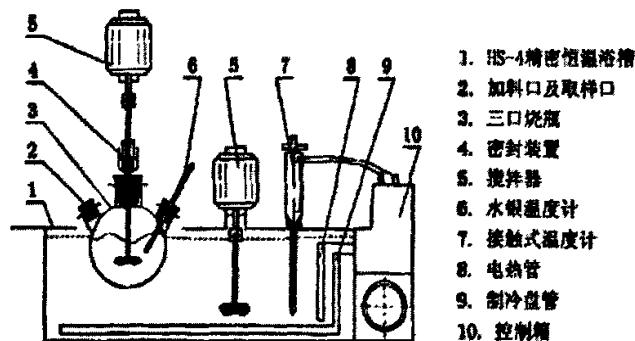


Figure3-1 The test installation

图 3-1 实验装置

3.3 实验数据分析与处理方法

3.3.1 湿法磷酸脱色脱氟实验方法

恒定温度下加入适量活性炭脱色，搅拌一定时间后从恒温槽中取出，冷却至室温；再加入适量碳酸钠脱氟并搅拌，静置一定时间后过滤，采用分光光度计测量脱色后磷酸溶液吸光度，计算出脱色率；采用 GB/6405-2004 方法检测出原料湿法磷酸和脱氟后磷酸溶液的氟含量，计算出脱氟率。

3.3.2 湿法磷酸脱氟率的计算

根据 GB/6405-2004 磷酸中氟含量的检测方法，分别测定原料湿法磷酸中的氟含量和脱氟后各磷酸试样中的氟含量，然后按下式计算脱氟率：

$$W = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \% \quad (3-1)$$

式中： W ——试样的脱氟率，%；

C_0 ——原料湿法磷酸的含氟量，mg；

C_1 ——经过脱氟处理后试样溶液的含氟量，mg；

取平行测定结果的算术平均值为测定结果；平行测定结果的绝对差值不大于 0.5%。

3.3.3 湿法磷酸脱色率的计算

以蒸馏水为基准液，以原料湿法磷酸为参比溶液，用 722 型光栅分光光度计分别测定经过脱色处理后的各磷酸试样吸光度，然后按下式计算脱色率：

$$M = \frac{A_0 - \frac{(A_1 + A_2)}{2}}{A_0} \times 100 \% \quad (3-2)$$

式中： M ——试样的脱色率，%；

A_0 ——原料湿法磷酸的吸光度；

A_1 ——经过脱色处理后试样 1 溶液的吸光度；

A_2 ——经过脱色处理后试样 2 溶液的吸光度。

3.3.4 磷酸损失率的计算

根据 GB/3149—2004 所规定的磷酸含量测定方法（容量法），逐个滴定经脱色脱氟处理后有磷酸试样，按附录一所列出的公式计算出每个试样所含的磷酸量，然后按下式计算磷酸损失率：

$$T = \frac{B_0 - \frac{(B_1 + B_2)}{2}}{B_0} \times 100 \% \quad (3-3)$$

3.3 实验数据分析与处理方法

3.3.1 湿法磷酸脱色脱氟实验方法

恒定温度下加入适量活性炭脱色，搅拌一定时间后从恒温槽中取出，冷却至室温；再加入适量碳酸钠脱氟并搅拌，静置一定时间后过滤，采用分光光度计测量脱色后磷酸溶液吸光度，计算出脱色率；采用 GB/6405-2004 方法检测出原料湿法磷酸和脱氟后磷酸溶液的氟含量，计算出脱氟率。

3.3.2 湿法磷酸脱氟率的计算

根据 GB/6405-2004 磷酸中氟含量的检测方法，分别测定原料湿法磷酸中的氟含量和脱氟后各磷酸试样中的氟含量，然后按下式计算脱氟率：

$$W = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \% \quad (3-1)$$

式中： W ——试样的脱氟率，%；

C_0 ——原料湿法磷酸的含氟量，mg；

C_1 ——经过脱氟处理后试样溶液的含氟量，mg；

取平行测定结果的算术平均值为测定结果；平行测定结果的绝对差值不大于 0.5%。

3.3.3 湿法磷酸脱色率的计算

以蒸馏水为基准液，以原料湿法磷酸为参比溶液，用 722 型光栅分光光度计分别测定经过脱色处理后的各磷酸试样吸光度，然后按下式计算脱色率：

$$M = \frac{A_0 - \frac{(A_1 + A_2)}{2}}{A_0} \times 100 \% \quad (3-2)$$

式中： M ——试样的脱色率，%；

A_0 ——原料湿法磷酸的吸光度；

A_1 ——经过脱色处理后试样 1 溶液的吸光度；

A_2 ——经过脱色处理后试样 2 溶液的吸光度。

3.3.4 磷酸损失率的计算

根据 GB/3149—2004 所规定的磷酸含量测定方法（容量法），逐个滴定经脱色脱氟处理后有磷酸试样，按附录一所列出的公式计算出每个试样所含的磷酸量，然后按下式计算磷酸损失率：

$$T = \frac{B_0 - \frac{(B_1 + B_2)}{2}}{B_0} \times 100 \% \quad (3-3)$$

式中: T —试样的磷酸损失率, %;

B_0 —原料液的磷酸含量, mg;

B_1 —经处理后试样 1 的磷酸含量, mg;

B_2 —经处理后试样 2 的磷酸含量, mg。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果; 平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

3.3.5 脱色率测定波长的选择

将不同波长的光透过某一固定浓度和厚度的有色溶液, 测量每一波长下有色溶液对光的吸收程度, 即吸光度。然后以波长为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标作图, 可得一曲线。这种曲线描述了物质对不同波长光的吸收能力, 称为吸收曲线或吸收光谱。入射光的波长应根据吸收曲线, 选择溶液具有最大吸光度时的波长为宜。这是因为在此波长处摩尔吸光系数值最大, 使测定有较高的灵敏度, 同时在此波长处的一个较小范围内, 吸光度变化不大, 使测定有较高的准确度。

钟本和等^[78]人曾对浓缩湿法磷酸脱色进行过研究, 他们在测量浓缩湿法磷酸溶液吸光度时, 使用的波长为 455nm。因此, 本实验在测定波长的选择上则围绕 455nm 左右进行探索, 随机选取正交试验第 16 号试样为观测对象, 通过实验测定, 发现在波长为 442nm 时, 吸光度最大(见表 3-2), 脱色率表征最明显(见图 3-2), 所以本实验在进行吸光度测量时选择 442nm 为测定波长。

Table 3-2 Data of definite wave length

表 3-2 确定波长的试验数据

波长/nm	原料液吸光度	试样吸光度	脱色率/%
430	0.131	0.027	79.39
432	0.127	0.025	80.31
434	0.124	0.025	79.84
436	0.121	0.024	80.17
438	0.117	0.023	80.34
440	0.114	0.023	79.82
442	0.111	0.021	81.08
444	0.109	0.022	79.82
446	0.106	0.021	80.19
448	0.104	0.020	80.77
450	0.101	0.020	80.20
452	0.099	0.020	79.80
454	0.097	0.019	80.41
456	0.095	0.019	80.00
458	0.092	0.0185	79.89
460	0.092	0.0195	78.80

式中: T —试样的磷酸损失率, %;

B_0 —原料液的磷酸含量, mg;

B_1 —经处理后试样 1 的磷酸含量, mg;

B_2 —经处理后试样 2 的磷酸含量, mg。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果; 平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

3.3.5 脱色率测定波长的选择

将不同波长的光透过某一固定浓度和厚度的有色溶液, 测量每一波长下有色溶液对光的吸收程度, 即吸光度。然后以波长为横坐标, 吸光度 A 为纵坐标作图, 可得一曲线。这种曲线描述了物质对不同波长光的吸收能力, 称为吸收曲线或吸收光谱。入射光的波长应根据吸收曲线, 选择溶液具有最大吸光度时的波长为宜。这是因为在此波长处摩尔吸光系数值最大, 使测定有较高的灵敏度, 同时在此波长处的一个较小范围内, 吸光度变化不大, 使测定有较高的准确度。

钟本和等^[78]人曾对浓缩湿法磷酸脱色进行过研究, 他们在测量浓缩湿法磷酸溶液吸光度时, 使用的波长为 455nm。因此, 本实验在测定波长的选择上则围绕 455nm 左右进行探索, 随机选取正交试验第 16 号试样为观测对象, 通过实验测定, 发现在波长为 442nm 时, 吸光度最大 (见表 3-2), 脱色率表征最明显 (见图 3-2), 所以本实验在进行吸光度测量时选择 442nm 为测定波长。

Table 3-2 Data of definite wave length

表 3-2 确定波长的试验数据

波长/nm	原料液吸光度	试样吸光度	脱色率/%
430	0.131	0.027	79.39
432	0.127	0.025	80.31
434	0.124	0.025	79.84
436	0.121	0.024	80.17
438	0.117	0.023	80.34
440	0.114	0.023	79.82
442	0.111	0.021	81.08
444	0.109	0.022	79.82
446	0.106	0.021	80.19
448	0.104	0.020	80.77
450	0.101	0.020	80.20
452	0.099	0.020	79.80
454	0.097	0.019	80.41
456	0.095	0.019	80.00
458	0.092	0.0185	79.89
460	0.092	0.0195	78.80

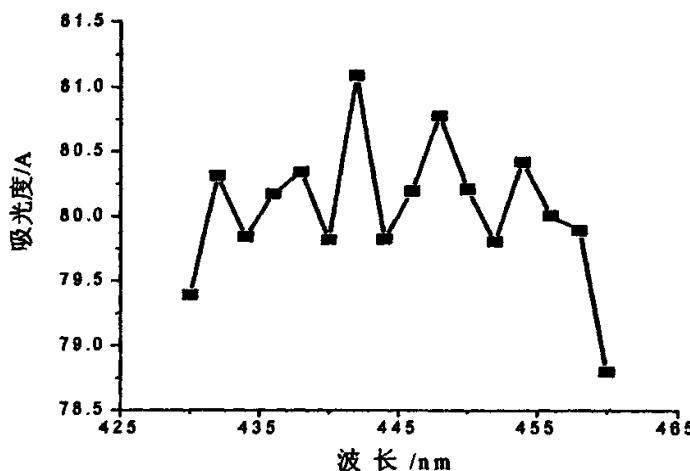


Figure 3-2 phosphoric acid test specimen biggest absorption wave length

图 3-2 磷酸试样最大吸收波长

注：为使测量更准确，尽量减少误差，应将同一试样装入两个比色皿中测量同一波长下试样的吸光度，计算脱色率时取其算术平均值。

3.3.6 氟标准曲线的绘制

按 GB/1602—88 规定，称取 0.221g 氟化钠，用水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中定容，稀释至刻度，得到 0.1mg/ml 氟标准液，贮存于聚乙烯瓶中。

按 GB/6405-2004 规定氟化物的测定方法，绘制出氟标准工作曲线。在 $28\pm1.5^{\circ}\text{C}$ 时的氟标准工作曲线的测定数据见表 3-3。以氟化物（以 F 计）质量的数值的对数值为横坐标，相应的电位值为纵坐标，绘制氟标准工作曲线如图 3-3。

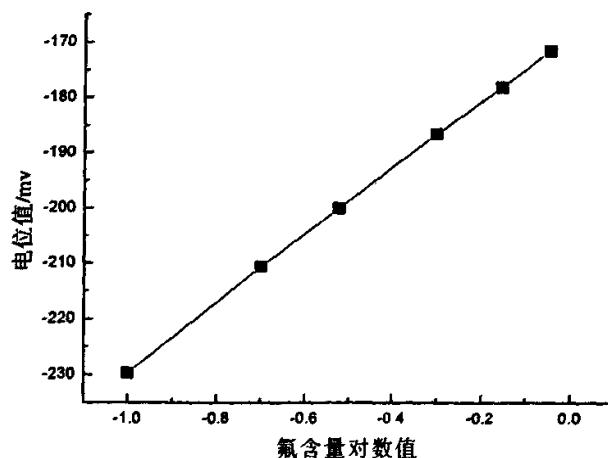


Figure 3-3 Fluorine standard working curve ($28\pm1.5^{\circ}\text{C}$)

图 3-3 氟标准工作曲线 ($28\pm1.5^{\circ}\text{C}$)

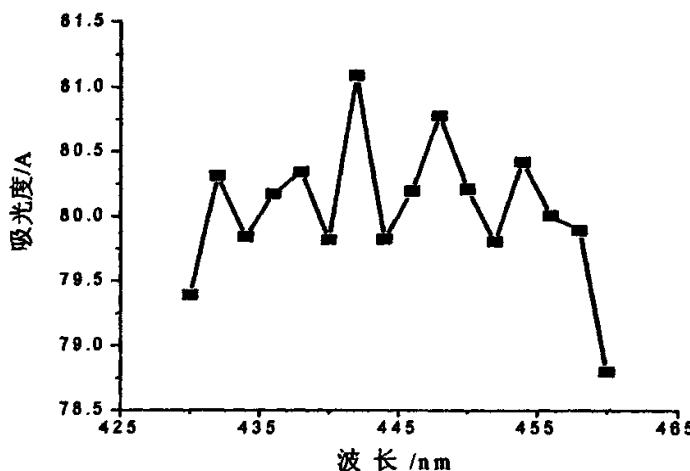


Figure 3-2 phosphoric acid test specimen biggest absorption wave length

图 3-2 磷酸试样最大吸收波长

注：为使测量更准确，尽量减少误差，应将同一试样装入两个比色皿中测量同一波长下试样的吸光度，计算脱色率时取其算术平均值。

3.3.6 氟标准曲线的绘制

按 GB/1602—88 规定，称取 0.221g 氟化钠，用水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中定容，稀释至刻度，得到 0.1mg/ml 氟标准液，贮存于聚乙烯瓶中。

按 GB/6405-2004 规定氟化物的测定方法，绘制出氟标准工作曲线。在 $28\pm1.5^{\circ}\text{C}$ 时的氟标准工作曲线的测定数据见表 3-3。以氟化物（以 F 计）质量的数值的对数值为横坐标，相应的电位值为纵坐标，绘制氟标准工作曲线如图 3-3。

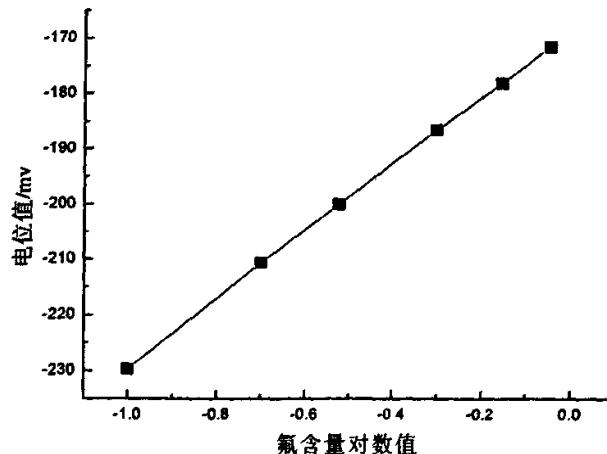


Figure 3-3 Fluorine standard working curve ($28\pm1.5^{\circ}\text{C}$)

图 3-3 氟标准工作曲线 ($28\pm1.5^{\circ}\text{C}$)

Table3-3 Data of Fluorine standard working curve

表 3-3 氟标准工作曲线数据

体积/ml	1	2	3	5	7	9	试样
电位值/mv	-229.7	-210.6	-200.1	-186.7	-178.3	-171.7	-209.3
测定温度/℃	27.0	27.0	27.8	27.5	27.8	27.3	27.0

经回归, 得氟标准工作曲线方程为: $y=60.55x-168.7$ (相关系数 $R=0.9998$)

按同样方法, 将氟标准液稀释 10 倍后作出脱氟单因素工作曲线图, 经回归得工作曲线方程为: $y=54.38x-173.1$ (相关系数 $R=0.9995$)

3.4 实验方案设计与实验步骤

3.4.1 实验方案设计

实验过程中首先进行正交试验, 正交试验以反应时间、反应温度、活性炭添加量、碳酸钠添加量和静置时间为主要影响因素, 以脱氟率和脱色率为净化指标, 选 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行实验。同时, 为比较不同活性炭类型对湿法磷酸的净化效果, 实验中还选取 3 种不同类型的活性炭对脱氟率和脱色率进行对比试验。通过正交试验优化试验条件后, 为研究各因素对净化效果的影响规律, 实验中进行了各因素变化时的单因素试验。

3.4.2 实验步骤

1、在 500ml 三口烧瓶反应中, 加入 200ml 原料湿法磷酸, 并将烧瓶的另一个口接上水冷式冷凝器, 开通水源进行冷凝回流, 以防水份蒸发导致磷酸浓度改变, 搅拌升温至设定温度;

2、加入一定量的工业级粉状活性炭 (精确至 0.01g);

3、达到设定的反应时间后停止加热和搅拌, 自然静置冷却;

5、待反应器中温度降至室温时, 在搅拌情况下缓慢加入一定量的碳酸钠 (精确至 0.01 克), 待碳酸钠完全反应完毕后停止搅拌, 静置;

6、达到静置时间后, 以 Gore 膜为滤布, 用循环水式真空泵进行抽吸;

7、将过滤后得到的磷酸液转入 250 毫升容量瓶中, 加水定容得磷酸试样, 待分析;

8.按 GB/6405-2004 磷酸中氟含量的检测方法测定脱氟后磷酸溶液中所含的氟含量, 并按式 (3—1) 计算脱氟率;

9、取上述磷酸试样装入 1 cm 比色皿中, 在 442nm 波长下, 用 722 型光栅分光光度计测量其吸光度, 将去离子水的透光率定为 100%, 以 200ml 原料酸定容至 250ml 所得到的磷酸液为参照物, 得到试样的吸光度, 然后按式 (3—2) 计算该试样的脱色率;

10、按 GB/6405-2004 中磷酸含量测定方法测定出经处理后试样中的磷酸含量, 按式 (3—3) 计算该试样磷酸损失率。

Table 3-3 Data of Fluorine standard working curve

表 3-3 氟标准工作曲线数据

体积/ml	1	2	3	5	7	9	试样
电位值/mv	-229.7	-210.6	-200.1	-186.7	-178.3	-171.7	-209.3
测定温度/℃	27.0	27.0	27.8	27.5	27.8	27.3	27.0

经回归, 得氟标准工作曲线方程为: $y=60.55x-168.7$ (相关系数 $R=0.9998$)

按同样方法, 将氟标准液稀释 10 倍后作出脱氟单因素工作曲线图, 经回归得工作曲线方程为: $y=54.38x-173.1$ (相关系数 $R=0.9995$)

3.4 实验方案设计与实验步骤

3.4.1 实验方案设计

实验过程中首先进行正交试验, 正交试验以反应时间、反应温度、活性炭添加量、碳酸钠添加量和静置时间为主要影响因素, 以脱氟率和脱色率为净化指标, 选 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行实验。同时, 为比较不同活性炭类型对湿法磷酸的净化效果, 实验中还选取 3 种不同类型的活性炭对脱氟率和脱色率进行对比试验。通过正交试验优化试验条件后, 为研究各因素对净化效果的影响规律, 实验中进行了各因素变化时的单因素试验。

3.4.2 实验步骤

1、在 500ml 三口烧瓶反应中, 加入 200ml 原料湿法磷酸, 并将烧瓶的另一个口接上水冷式冷凝器, 开通水源进行冷凝回流, 以防水份蒸发导致磷酸浓度改变, 搅拌升温至设定温度;

2、加入一定量的工业级粉状活性炭 (精确至 0.01g);

3、达到设定的反应时间后停止加热和搅拌, 自然静置冷却;

5、待反应器中温度降至室温时, 在搅拌情况下缓慢加入一定量的碳酸钠 (精确至 0.01 克), 待碳酸钠完全反应完毕后停止搅拌, 静置;

6、达到静置时间后, 以 Gore 膜为滤布, 用循环水式真空泵进行抽吸;

7、将过滤后得到的磷酸液转入 250 毫升容量瓶中, 加水定容得磷酸试样, 待分析;

8.按 GB/6405-2004 磷酸中氟含量的检测方法测定脱氟后磷酸溶液中所含的氟含量, 并按式 (3—1) 计算脱氟率;

9、取上述磷酸试样装入 1 cm 比色皿中, 在 442nm 波长下, 用 722 型光栅分光光度计测量其吸光度, 将去离子水的透光率定为 100%, 以 200ml 原料酸定容至 250ml 所得到的磷酸液为参照物, 得到试样的吸光度, 然后按式 (3—2) 计算该试样的脱色率;

10、按 GB/6405-2004 中磷酸含量测定方法测定出经处理后试样中的磷酸含量, 按式 (3—3) 计算该试样磷酸损失率。

第四章 工艺条件优化及其变化规律

4.1 工艺条件优化

正交实验的结果及数据处理见表 4-1。

Table4-1 Data of design and data treatment of orthorhombic experiment

表 4-1 脱色脱氟正交试验设计与数据处理表

试验号	反应温度/℃	活性炭添加量/g	反应时间/min	碳酸钠添加量/g	静置时间/d	脱色率/%	脱氟率/%
1	30	0.3	30	0.6	1	71.27	65.53
2	30	0.6	50	0.8	2	85.08	64.31
3	30	0.9	70	1.0	3	85.45	72.65
4	30	1.2	90	1.2	4	87.69	72.88
5	50	0.3	50	1.0	4	74.63	73.26
6	50	0.6	30	1.2	3	83.21	73.07
7	50	0.9	90	0.6	2	81.72	57.52
8	50	1.2	70	0.8	1	88.81	66.93
9	70	0.3	70	1.2	2	72.39	74.29
10	70	0.6	90	1.0	1	84.33	68.67
11	70	0.9	30	0.8	4	83.58	61.92
12	70	1.2	50	0.6	3	86.57	71.38
13	90	0.3	90	0.8	3	76.12	68.99
14	90	0.6	70	0.6	4	82.96	73.35
15	90	0.9	50	1.2	1	78.73	81.31
16	90	1.2	30	1.0	2	82.96	80.14
	脱色	脱氟	脱色	脱氟	脱色	脱氟	脱色
k1	82.37	68.84	73.60	70.52	80.26	70.17	80.63
k2	82.09	67.70	83.90	69.85	81.25	72.57	83.40
k3	81.72	69.07	82.37	68.35	82.40	71.81	81.84
k4	80.19	75.95	86.51	72.83	82.47	67.02	80.51
R	8.72	33.01	51.62	17.93	8.84	22.20	11.57
						39.40	9.2
							9.83

4.1.1 因素对指标影响的分析

由表 4-1 可知, 活性炭添加量的极差最大, 反应温度的极差最小。这说明活性炭添加量水平变动时, 脱色率变动最大, 是主要因素; 反应温度水平变动时, 脱色率变动最小, 是次要因素。根据极差的大小排出影响脱色率主次因素的顺序为:

第四章 工艺条件优化及其变化规律

4.1 工艺条件优化

正交实验的结果及数据处理见表 4-1。

Table4-1 Data of design and data treatment of orthorhombic experiment

表 4-1 脱色脱氟正交试验设计与数据处理表

试验号	反应温度/℃	活性炭添加量/g	反应时间/min	碳酸钠添加量/g	静置时间/d	脱色率/%	脱氟率/%
1	30	0.3	30	0.6	1	71.27	65.53
2	30	0.6	50	0.8	2	85.08	64.31
3	30	0.9	70	1.0	3	85.45	72.65
4	30	1.2	90	1.2	4	87.69	72.88
5	50	0.3	50	1.0	4	74.63	73.26
6	50	0.6	30	1.2	3	83.21	73.07
7	50	0.9	90	0.6	2	81.72	57.52
8	50	1.2	70	0.8	1	88.81	66.93
9	70	0.3	70	1.2	2	72.39	74.29
10	70	0.6	90	1.0	1	84.33	68.67
11	70	0.9	30	0.8	4	83.58	61.92
12	70	1.2	50	0.6	3	86.57	71.38
13	90	0.3	90	0.8	3	76.12	68.99
14	90	0.6	70	0.6	4	82.96	73.35
15	90	0.9	50	1.2	1	78.73	81.31
16	90	1.2	30	1.0	2	82.96	80.14
	脱色	脱氟	脱色	脱氟	脱色	脱氟	脱色
k1	82.37	68.84	73.60	70.52	80.26	70.17	80.63
k2	82.09	67.70	83.90	69.85	81.25	72.57	83.40
k3	81.72	69.07	82.37	68.35	82.40	71.81	81.84
k4	80.19	75.95	86.51	72.83	82.47	67.02	80.51
R	8.72	33.01	51.62	17.93	8.84	22.20	11.57
						39.40	9.2
							9.83

4.1.1 因素对指标影响的分析

由表 4-1 可知, 活性炭添加量的极差最大, 反应温度的极差最小。这说明活性炭添加量水平变动时, 脱色率变动最大, 是主要因素; 反应温度水平变动时, 脱色率变动最小, 是次要因素。根据极差的大小排出影响脱色率主次因素的顺序为:

活性炭添加量>碳酸钠添加量>静置时间>反应时间>反应温度

从脱氟效果看, 碳酸钠添加量的极差最大, 静置时间的极差最小。这说明碳酸钠添加量水平变动时, 脱氟率变动最大; 静置时间水平变动时, 脱氟率变动最小。根据极差的大小排出影响脱氟率主次因素的顺序:

碳酸钠添加量>反应温度>反应时间>活性炭添加量>静置时间

由正交试验数据和极差分析, 活性炭添加量和碳酸钠添加量对湿法磷酸脱氟脱色有一定的交互作用。

4.1.2 较优工艺参数的确定

由表 4-1 作出的各因素对脱色率和脱氟率的平均效应图如图 4-1 所示。综合考虑生产实际, 确定试验过程适宜的工艺条件为: 反应温度为 90℃、活性炭添加量为 6g/L、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3 天。

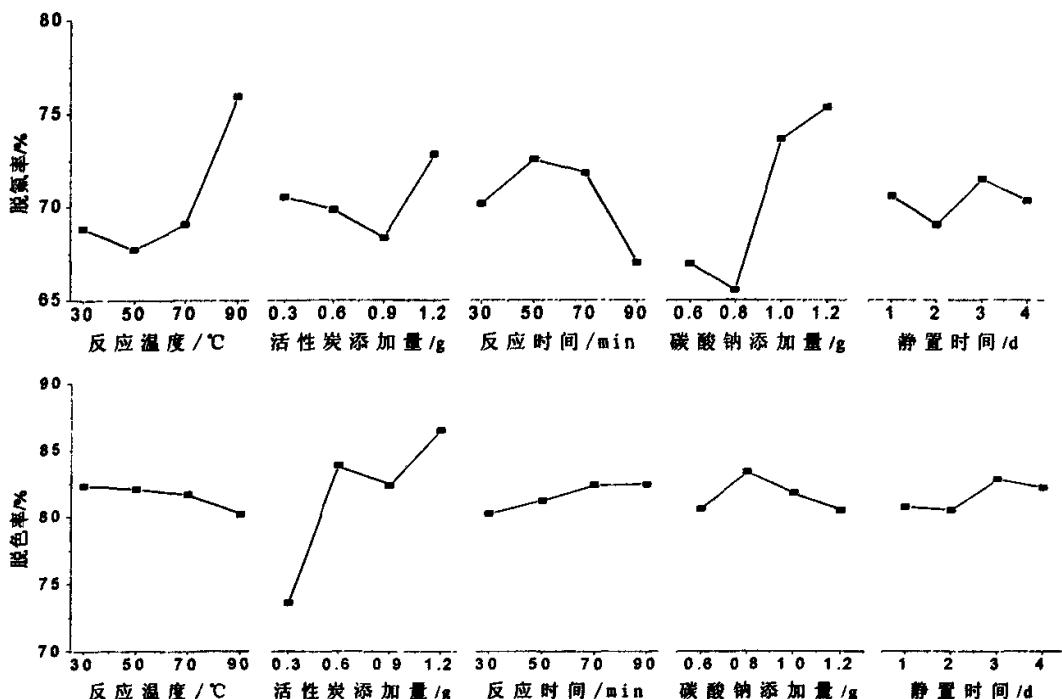


Figure 4-1 orthorhombic decolorization rate curve

图 4-1 因素效应图

4.2 工艺条件变化对磷酸指标的影响规律

4.2.1 对脱色率的影响

4.2.1.1 反应温度的影响

常压下, 在活性炭添加量为 6g/L、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L、静

活性炭添加量>碳酸钠添加量>静置时间>反应时间>反应温度

从脱氟效果看, 碳酸钠添加量的极差最大, 静置时间的极差最小。这说明碳酸钠添加量水平变动时, 脱氟率变动最大; 静置时间水平变动时, 脱氟率变动最小。根据极差的大小排出影响脱氟率主次因素的顺序:

碳酸钠添加量>反应温度>反应时间>活性炭添加量>静置时间

由正交试验数据和极差分析, 活性炭添加量和碳酸钠添加量对湿法磷酸脱氟脱色有一定的交互作用。

4.1.2 较优工艺参数的确定

由表 4-1 作出的各因素对脱色率和脱氟率的平均效应图如图 4-1 所示。综合考虑生产实际, 确定试验过程适宜的工艺条件为: 反应温度为 90℃、活性炭添加量为 6g/L、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3 天。

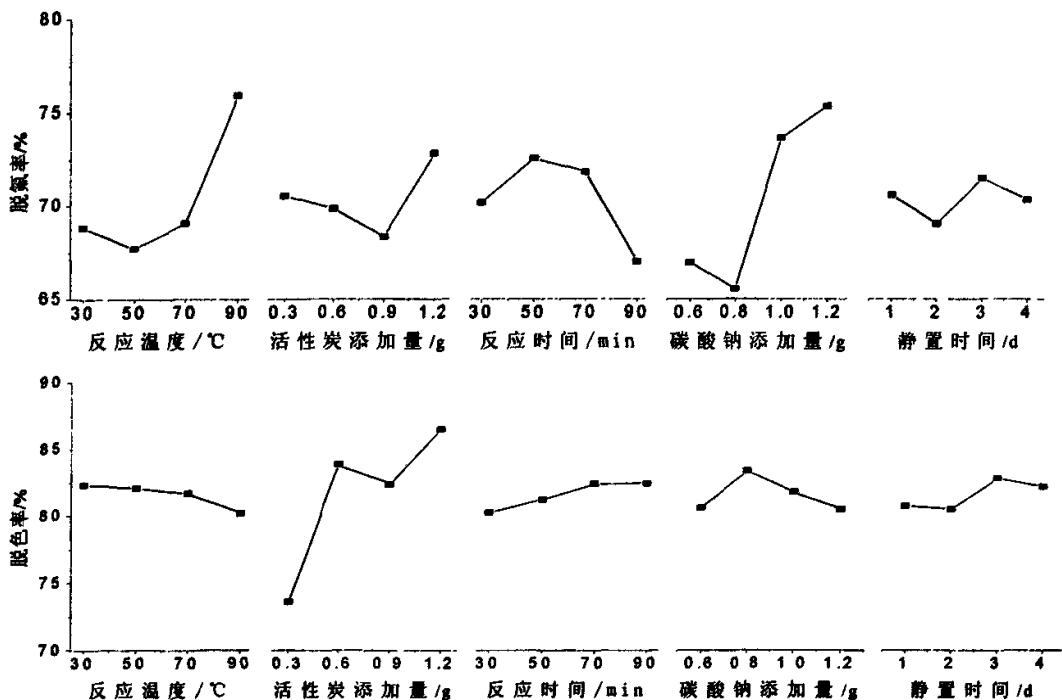


Figure 4-1 orthorhombic decolorization rate curve

图 4-1 因素效应图

4.2 工艺条件变化对磷酸指标的影响规律

4.2.1 对脱色率的影响

4.2.1.1 反应温度的影响

常压下, 在活性炭添加量为 6g/L、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L、静

活性炭添加量>碳酸钠添加量>静置时间>反应时间>反应温度

从脱氟效果看, 碳酸钠添加量的极差最大, 静置时间的极差最小。这说明碳酸钠添加量水平变动时, 脱氟率变动最大; 静置时间水平变动时, 脱氟率变动最小。根据极差的大小排出影响脱氟率主次因素的顺序:

碳酸钠添加量>反应温度>反应时间>活性炭添加量>静置时间

由正交试验数据和极差分析, 活性炭添加量和碳酸钠添加量对湿法磷酸脱氟脱色有一定的交互作用。

4.1.2 较优工艺参数的确定

由表 4-1 作出的各因素对脱色率和脱氟率的平均效应图如图 4-1 所示。综合考虑生产实际, 确定试验过程适宜的工艺条件为: 反应温度为 90℃、活性炭添加量为 6g/L、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3 天。

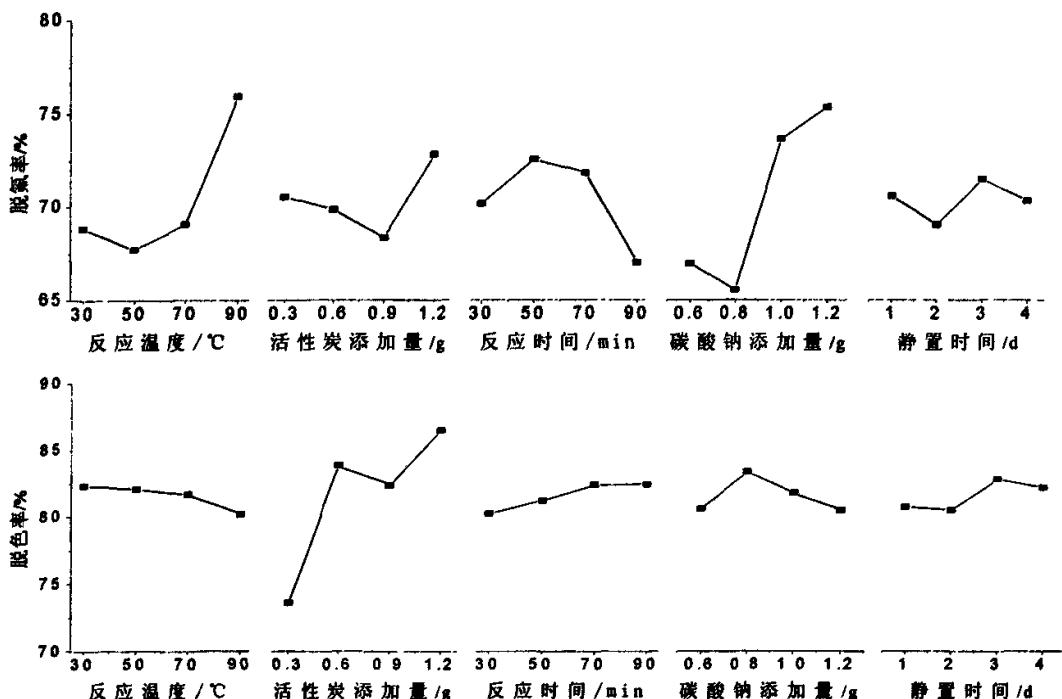


Figure 4-1 orthorhombic decolorization rate curve

图 4-1 因素效应图

4.2 工艺条件变化对磷酸指标的影响规律

4.2.1 对脱色率的影响

4.2.1.1 反应温度的影响

常压下, 在活性炭添加量为 6g/L、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L、静

置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-2, 反应温度对脱色率影响的实验结果见图 4-2。

Table 4-2 Data of reaction temperature
表 4-2 反应温度对脱色率影响的试验数据
(测试波长: 442 nm)

实验温度/℃	原料液吸光度 A_0	试样吸光度	脱色率 M/%
30	0.088	0.0135	84.66
40	0.087	0.0130	85.06
50	0.088	0.0130	85.23
60	0.088	0.0125	85.80
70	0.087	0.0120	86.21
80	0.087	0.0125	85.63
90	0.088	0.0130	85.23

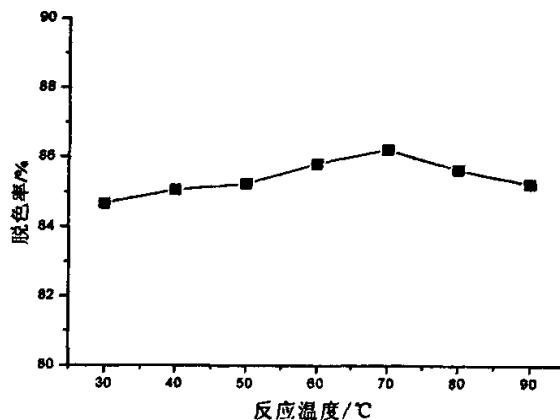


Figure 4-2 Effect of reaction temperature

图 4-2 反应温度对脱色率的影响

由图 4-2 可知, 湿法磷酸的脱色率随着反应温度上升而上升, 当温度高于 70℃ 时, 脱色率将随着反应温度上升而有所下降。根据动力学及活性炭吸附原理, 随着温度升高, 将使分子运动加快, 磷酸粘度变小, 有利于活性炭吸附。且随着温度上升, 磷酸对活性炭的活化作用加大, 活性炭中孔和大孔数量增加, 有利于吸附磷酸溶液中的复盐和有机物大分子; 但是, 当活性炭吸附反应达到一定程度后, 活性炭表面的酸性氧化物含量增加, 相应地提高了其亲水性, 不利于对以疏水性为主的有机物的吸附^[47]。在较高温度和搅拌条件下, 将会使部分已经被活性炭吸附的有色物质发生解吸, 从而使脱色率下降。实验结果表明了反应温度与脱色率的关系是符合动力学和活性炭吸附规律的。建议实际生产时反应温度选择在 70℃ 为宜。

4.2.1.2 反应时间的影响

常压下，在反应温度为 90℃、活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3d 时，实验数据见表 4-3，反应时间与脱色率的关系见图 4-3。

Table 4-3 Data of reaction time

表 4-3 反应时间对脱色率影响的试验数据

(测试波长: 442 nm)

反应时间/min	原料液吸光度 A_0	试样吸光度	脱色率 M/%
30	0.087	0.0130	85.06
50	0.087	0.0125	85.63
70	0.087	0.0120	86.21
90	0.087	0.0120	86.21
110	0.087	0.0115	86.78

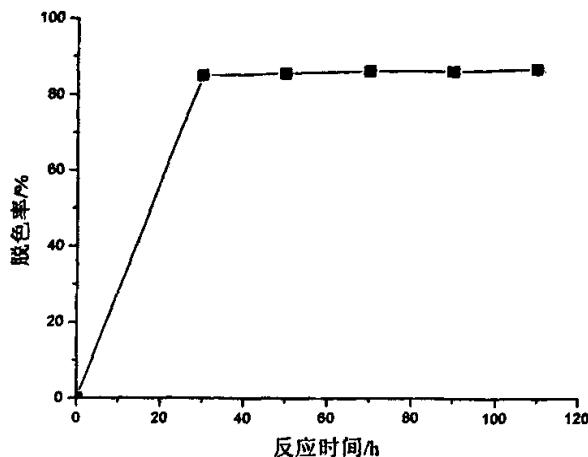


Figure 4-3 Effect of reaction time

图 4-3 反应时间对脱色率的影响

由图 4-3 可知，湿法磷酸的脱色率随着反应时间的增加而上升，当脱色时间超过 70min 后，延长脱色时间对试样的脱色率增加较小。这表明活性炭达到最佳吸附值需要一定时间。脱色 70min 后活性炭的吸附能力已接近平衡，延长脱色时间试样脱色率变化不大，增加的部分可能是活性炭在磷酸活化作用下，孔径及炭表面官能团变化使得活性炭对有色物质的吸附能力增强引起的。建议实际生产时反应温度选择在 70min 为宜。

4.2.1.3 活性炭添加量的影响

常压下，在反应温度为 90℃、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时

间为 3d 时, 实验数据见表 4-4, 反应时间与脱色率的关系见图 4-4。

Table 4-4 Data of dosage of active carbon

表 4-4 活性炭添加量对脱色率影响的试验数据 (测试波长: 442 nm)

反应时间/min	原料液吸光度 A_0	试样吸光度	脱色率 M/%
0	0.087	0.0655	24.71
0.6	0.087	0.0170	80.46
0.9	0.087	0.0130	85.06
1.2	0.087	0.0115	86.21
1.5	0.087	0.0110	87.36
1.8	0.087	0.0100	88.51

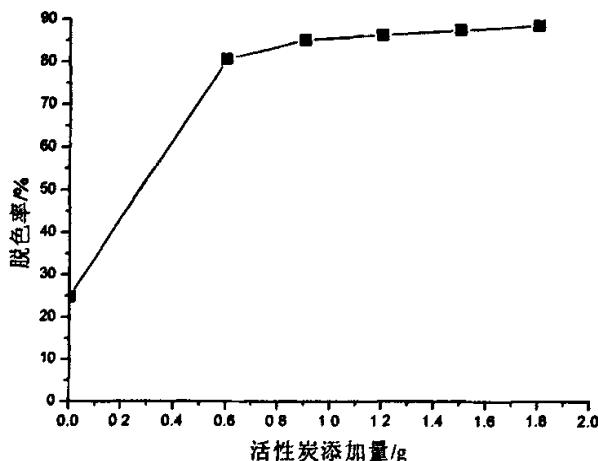


Figure 4-4 Effect of dosage of active carbon

图 4-4 活性炭添加量对脱色率的影响

由图 4-5 可知, 当活性炭添加量由 0 克增加到 0.6 克即磷酸处理量的 0.2% 时, 湿法磷酸的脱色率随着活性炭添加量增加而从 24.71% 快速增加到 80% 左右, 当活性炭添加量达到 0.9 克即湿法磷酸处理质量 0.3% 时, 脱色率增加量便逐渐趋于平缓。由活性炭吸附原理可知, 活性炭的量越多, 对有色物质吸附能力就越强, 而湿法磷酸中有色物质含量是一定的, 因此脱色率在达到某一较佳数值后便逐渐趋于平缓。从脱色后废炭处理和提高经济效益的角度考虑, 活性炭添加量为湿法磷酸处理质量的 0.3% 是合适的。

4.2.1.4 碳酸钠添加量的影响

常压下, 在反应温度为 90℃、反应时间为 70min、活性炭添加量为 6g/L、静置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-5, 脱氟剂碳酸钠添加量与脱色率的关系见图 4-5。

Table 4-4 Data of dosage of Na_2CO_3

表 4-4 碳酸钠添加量对脱色率影响的试验数据 (测试波长: 442 nm)

碳酸钠添加量/min	原料液吸光度 A_0	试样吸光度	脱色率 M/%
0	0.087	0.0130	85.06
2.64	0.087	0.0120	85.63
3.52	0.087	0.0120	86.05
4.40	0.087	0.0120	86.21
5.28	0.087	0.0125	86.05
6.16	0.087	0.0125	86.05
7.92	0.087	0.0120	86.21
9.68	0.087	0.0125	85.63
11.44	0.087	0.0115	86.78
13.20	0.087	0.0115	86.78

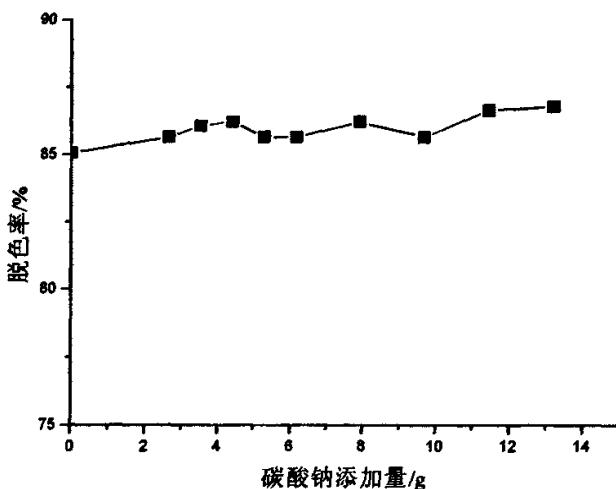
Figure 4-5 Effect of dosage of Na_2CO_3

图 4-5 碳酸钠添加量对脱色率的影响

由图 4-5 可知, 湿法磷酸的脱色率随着碳酸钠添加量增加而有所增加, 但变化量不大。脱色率有所增加的原因, 可能是因为碳酸钠与湿法磷酸中某些有色物质发生反应生成复盐后沉淀出来, 或者是因为加入碳酸钠后增加了活性炭表面阳性官能团的数量, 从而增加了对阳性有色物质的吸附, 使脱色率有所增加引起的。

4.2.1.5 静置时间的影响

常压下, 在反应温度为 90°C、反应时间为 70min、活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L 时, 实验数据见表 4-6, 静置时间与脱色率的关系见图 4-6。

Table4-6 Data of sedimentation time
 表 4-6 静置时间对脱色率影响的试验数
 (测试波长: 442 nm)

静置时间/d	原料液吸光度 A_0	试样吸光度	脱色率 M/%
1	0.080	0.0120	85.00
2	0.080	0.0140	82.50
3	0.079	0.0160	79.45
4	0.080	0.0170	78.75
5	0.079	0.0165	79.11

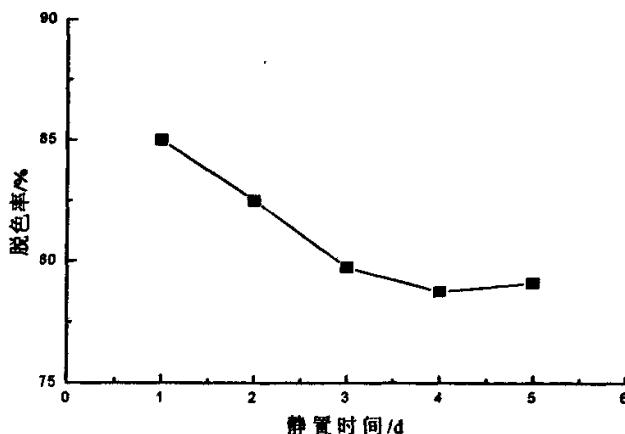


Figure4-6 Effect of sedimentation time

图 4-6 静置时间对脱色率的影响

由图 4-6 可知, 湿法磷酸的脱色率随着静置时间的延长而下降。这种现象可认为是在碳酸钠—活性炭—磷酸体系中, 随着金属盐和氟盐继沉淀的产生, 以及活性炭表面酸性氧化物含量的增加, 活性炭上吸附着的有色物质随着静置时间的延长而开始发生解吸作用, 特别是有机物分子的解吸, 导致脱色率下降。因此, 建议在实际生产中, 在脱色反应完毕静置 1d 左右后即开始过滤, 尽量避免较长时间静置。

4.2.1.6 活性炭类型的影响

在实验中, 对不同种类的活性炭进行了对比试验。其中 A 炭表示颗粒状活性炭, B 炭为工业级粉状活性炭 (上述实验中即选用此种活性炭), C 为分析纯级粉状活性炭。常压下, 在反应温度为 90℃、反应时间为 70min、活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-7, 活性炭种类与脱色率的关系见图 4-7。

Table 4-7 Data of type of active carbon

表 4-7 活性炭种类对脱色率影响的试验数 (测试波长: 442 nm)

活性炭种类	原料液吸光度 A_0	试样吸光度	脱色率 M/%
A 颗粒活性炭	0.080	0.0250	68.75
B 工业级粉状活性炭	0.080	0.0120	85.00
C 分析纯级粉状活性炭	0.080	0.0080	90.00

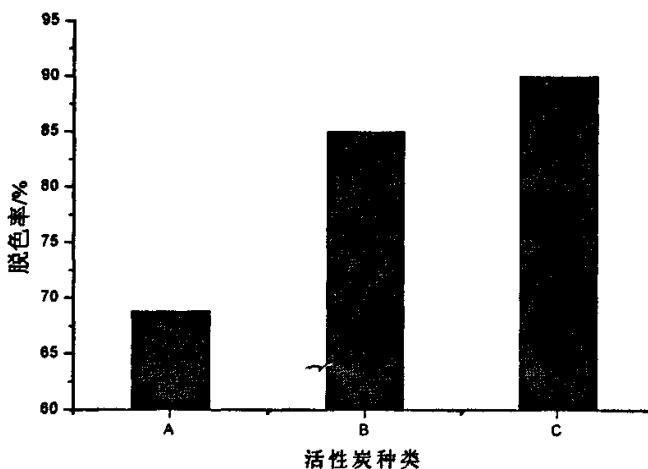


Figure 4-7 Effect of type of active carbon

图 4-7 不同种类活性炭对湿法磷酸脱色作用示意图

从图 4-7 可知, 活性炭颗粒越细, 脱色率越高。这是因为活性炭颗粒越细, 比表面积越大, 脱色能力越强。从磷酸企业生产成本考虑, 建议使用工业级粉状活性炭即可。

4.2.1.7 小结

(1) 用活性炭对湿法磷酸进行脱色, 是可行的。该法可较大提高湿法磷酸净化效率, 一次过滤即可使湿法磷酸脱色率达到 85%以上, 最高可达到 90%, 净化后磷酸澄清透明, 效果显著。

(2) 试验结果符合液体溶剂脱色的一般规律, 增加活性炭添加量可以提高湿法磷酸的脱色率, 但会增加磷酸损失和生产成本, 应视磷酸企业生产实际而定。

(3) 为尽可能提高湿法磷酸脱色率, 综合考虑生产实际, 采用工业级活性炭进行脱色, 以 Gore 膜为过滤介质, 得到净化工业湿法磷酸的较佳工艺条件为: 反应温度 70 °C, 反应时间 90min, 活性炭添加量为湿法磷酸处理质量的 0.3%, 静置时间为 1d。在此条件下, 湿法磷酸脱色率可达到 85%以上。

4.2.2 对脱氟率的影响

在测定脱氟率实验中,首先通过精密离子计测定出试样电位值(mv),然后代入氟标准曲线方程,计算出试样氟含量。然后根据氟化物的测定方法(GB/3149—2004)计算出试样的脱氟率。氟化物含量以氟(F)的质量分数W计,数值以%表示,按下式计算:

$$W = \frac{m_1/10^6}{m(10/100)} \times 100 = \frac{m_1/10^3}{m} \quad (4-1)$$

式中:

m_1 —试验溶液中氟化物(以F计)的质量的数值, μg ;

m —试样的质量的数值, g。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果;平行测定结果的绝对差值不大于0.0005%。

4.2.2.1 反应温度的影响

常压下,在活性炭添加量为6g/L、反应时间为70min、碳酸钠添加量为22g/L、静置时间为3d时,实验数据见表4-8,反应温度对脱氟率影响的实验结果见图4-8。

Table 4-8 Data of reaction temperature
表 4-8 反应温度对脱氟率影响的试验数据

编 号	1	2	3	4	5	6	7
反应温度/℃	30	40	50	60	70	80	90
电位值/mv	-242.3	-243.6	-245.5	-247.7	-257.2	-259.7	-256.6
测定温度/℃	28.9	28.5	28.7	28.6	28.8	29.0	28.9

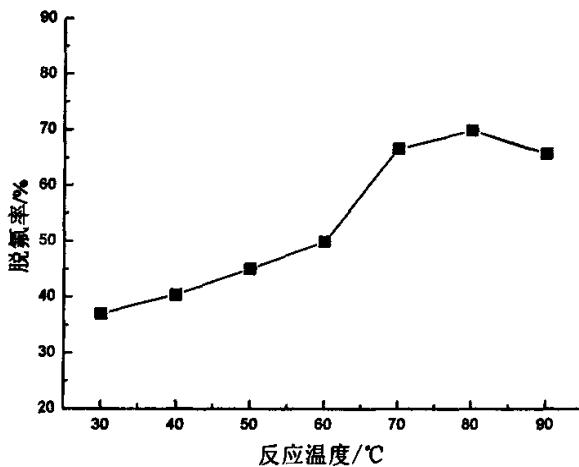


Figure 4-8 Effect of reaction temperature

图 4-8 反应温度对脱氟率的影响

由图 4-8 可知, 湿法磷酸的脱氟率随着反应温度增加先上升后逐渐下降。根据 Na_2SiF_6 溶解特性可知, 温度上升, 反应加快, 将促进 Na_2SiF_6 沉淀生成, 同时也增大 Na_2SiF_6 的溶解度, 使磷酸中氟含量增大, 在某一温度时沉淀和溶解速度达到平衡, 此后随着温度升高, 溶解速度高于沉淀速度, 导致脱氟率呈下降趋势。此外, 温度越高, 磷酸中含氧减少, 活性炭表面表现出碱性特征以及阴离子交换特性, 吸附在活性炭表面的含氟离子容易发生解吸现象, 从而使脱氟率下降。所以脱氟反应应控制在一定的温度下进行。建议磷酸生产企业控制脱氟温度在 70℃~80℃之间脱氟效果最好。

4.2.2.2 反应时间的影响

常压下, 在反应温度为 90℃、活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-9, 反应时间对脱氟率影响的实验结果见图 4-9。

Table 4-9 Data of reaction time
表 4-9 反应时间对脱氟率影响的试验数据

编 号	1	2	3	4	5
反应温度/℃	30	50	70	90	110
电位值/mv	-245.2	-253.3	-257.2	-267.4	-269.2
测定温度/℃	27.9	27.8	28.0	28.0	28.2

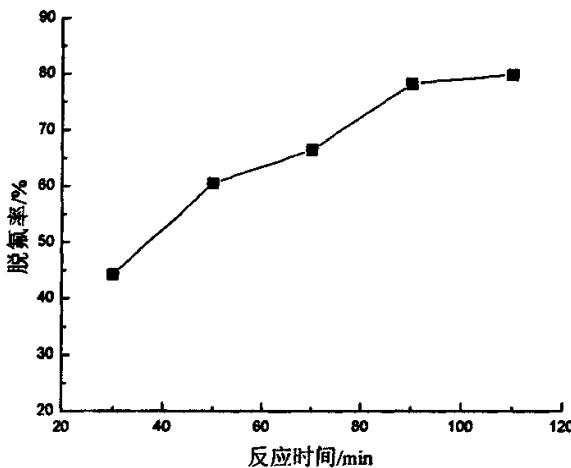


Figure 4-9 Effect of reaction time

图 4-9 反应时间对脱氟率影响

由图 4-9 可知, 湿法磷酸的脱氟率随着反应时间的延长而逐渐上升, 这是因为在湿法磷酸中, 氟硅酸含量较少, 碳酸钠与湿法磷酸中的氟硅酸反应以及反应产物氟硅酸钠沉淀析出并被活性炭吸附沉淀下来均需要一定的时间。在反应过程中, 随着反应时间延长, 在磷酸活化作用下, 活性炭中孔和大孔的比例有所增加, 可能提高了对含氟大分子的吸附能力, 因此脱氟率有所增加。当脱氟时间达 90min 以后, 脱氟率随着反应时间的

延长而增幅减少。因此，湿法磷酸脱氟反应时间在 90min 左右为宜。

4.2.2.3 活性炭添加量的影响

常压下，在反应温度为 90℃、反应时间为 70 min、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3d 时，实验数据见表 4-10，活性炭添加量与脱氟率的关系见图 4-10。

Table 4-10 Data of dosage of active carbon

表 4-10 活性炭添加量对脱氟率影响的试验数据

编 号	1	2	3	4	5	6
活性炭添加量/%	0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
电位值/mv	-244.5	-252.7	-254.3	-257.2	-262.1	-266.2
测定温度/℃	27.5	27.3	27.8	28.0	28.1	28.0

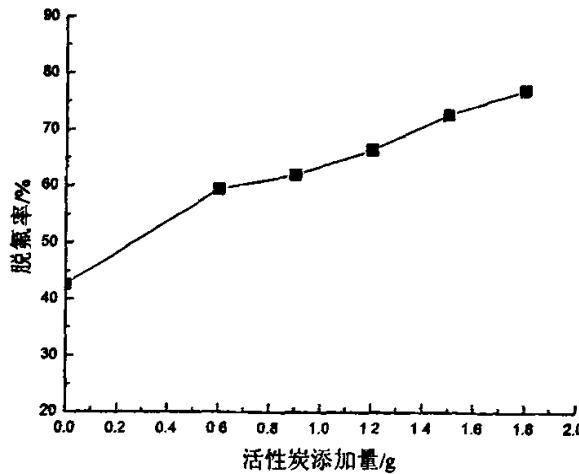


Figure 4-10 Effect of dosage of active carbon

图 4-10 活性炭添加量对脱氟率的影响

在对正交试验数据进行分析时，发现活性炭对湿法磷酸脱氟也有一定的作用，这是因为活性炭可以和 S、H、F、Cl 等元素结合，并以含硫、氢、氟、氯的官能团存在^[63]。由图 4-10 可知，随着活性炭添加量的增加，脱氟率也有明显的增加。这表明活性炭和碳酸钠对脱氟效果有正交互作用。

4.2.2.4 碳酸钠添加量的影响

常压下，在反应温度为 90℃、反应时间为 70 min、活性炭添加量为 6g/L、静置时间为 3d 时，实验数据见表 4-11，反应时间对脱氟率影响的实验结果见图 4-11。

Table 4-11 Data of dosage of Na_2CO_3
表 4-11 碳酸钠添加量对脱氟率影响的试验数据

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
碳酸钠添加量/%	0	0.89	1.18	1.48	1.77	2.07	2.66	3.25	3.84	4.43
电位值/mv	-239.5	-248.7	-252.8	-257.2	-261.5	-266.7	-267.5	-269.4	-271.6	-272.3
测定温度/°C	28.5	28.3	28.6	28.2	28.1	28.4	28.7	28.6	29.0	29.0

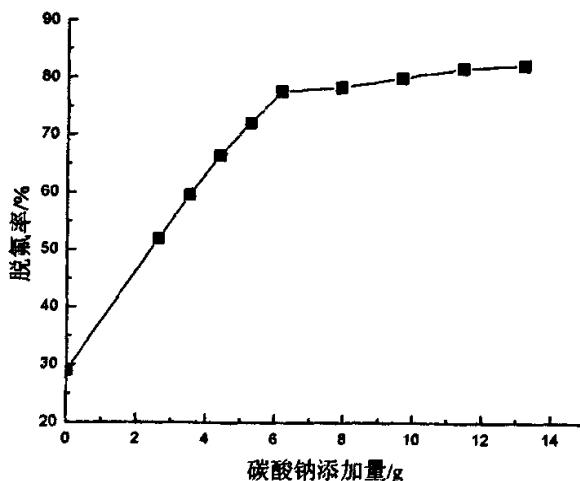
Figure 4-11 Effect of dosage of Na_2CO_3

图 4-11 碳酸钠添加量对脱氟率的影响

由图 4-11 可知, 湿法磷酸的脱氟率随着碳酸钠添加量的增加而增加, 当添加量达到湿法磷酸处理质量的 2%后, 脱氟率增加量趋于平缓。从工业生产角度考虑, 脱氟剂添加量为湿法磷酸处理质量的 2%是适宜的。

4.2.2.5 静置时间的影响

常压下, 在反应温度为 90°C、反应时间为 70 min、活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L 时, 实验数据见表 4-12, 静置时间与脱氟率的关系见图 4-12。

Table 4-12 Data of sedimentation time
表 4-12 静置时间对脱氟率影响的试验数据

编 号	1	2	3	4	5
静置时间/d	1	2	3	4	5
电位值/mv	-253.8	-252.4	-257.2	-257.6	-257.9
测定温度/°C	27.5	27.3	27.8	28.0	28.1

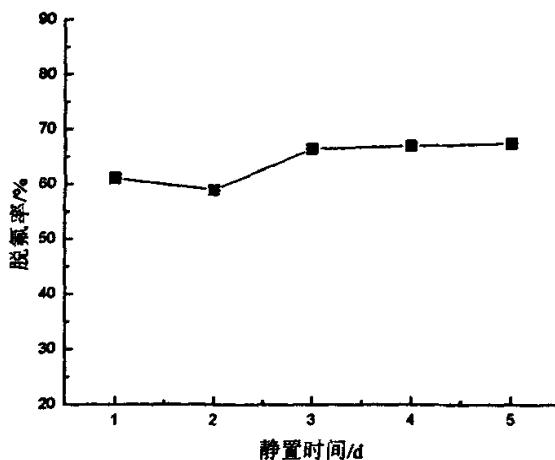


Figure 4-12 Effect of sedimentation time

图 4-12 静置时间对脱氟率的影响

由图 4-12 可知, 静置时间对脱氟率影响不大。

4.2.2.6 活性炭类型的影响

在实验中, 考察了不同种类的活性炭对湿法磷酸脱氟的影响。其中 A 炭表示颗粒状活性炭, B 炭为工业级粉状活性炭 (实验中即选用此种活性炭), C 为分析纯级粉状活性炭。常压下, 在反应温度为 90℃、反应时间为 70 min、活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L 和静置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-13, 活性炭类型与脱氟率的关系见图 4-13。

Table 4-13 Data of type of active carbon

表 4-13 活性炭种类对脱氟率影响的试验数据

活性炭种类	A	B	C
电位值/mv	-246.3	-257.2	-262.6
测定温度/℃	28.5	28.3	28.8

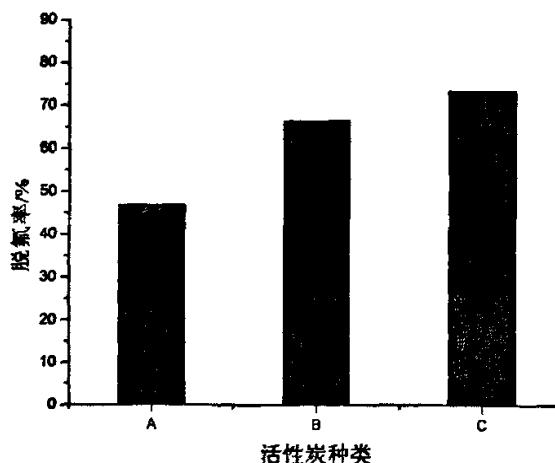


Figure 4-13 Effect of type of active carbon

图 4-13 不同种类活性炭与脱氟率的关系

从图 4-13 可知, 活性炭颗粒越细, 脱氟率越高。这是因为活性炭颗粒越细, 比表面积越大, 对氟离子的吸附能力越强。从磷酸企业生产成本考虑, 建议使用工业级粉状活性炭即可。

4.2.2.7 小结

(1) 用碳酸钠对湿法磷酸进行脱氟是可行的。该法可较大提高湿法磷酸净化效率, 且减少带入其它杂质, 一次过滤即可使湿法磷酸含氟量在 0.03mg/ml 以下, 氟脱除率最高可达到 80%左右。

(2) 试验结果符合液体溶剂沉淀脱除杂质的一般规律, 增加碳酸钠添加量可以提高湿法磷酸的脱氟率, 但应视磷酸企业生产实际而定。

(4) 试验证明, 活性炭具有一定的脱氟作用, 将活性炭与碳酸钠配合使用, 可达到较好的脱氟效果。

(5) 为尽可能提高湿法磷酸脱氟率, 综合考虑生产实际, 采用加入碳酸钠的同时加入活性炭进行脱氟, 以 Gore 膜为过滤介质, 得到净化工业湿法磷酸的较佳工艺条件为: 反应温度 70°C , 反应时间 90min, 活性炭添加量为湿法磷酸处理质量的 0.3%, 碳酸钠添加量为湿法磷酸处理质量的 2%, 静置时间为 1d。在此条件下, 湿法磷酸脱氟率可达到 70%以上。

4.2.3 对磷酸损失率的影响

在湿法磷酸净化工艺中, 磷酸损失率是一项重要考察指标。本实验中, 在对湿法磷酸净化的同时, 也对磷酸损失率进行了测定。

4.2.3.1 反应温度对磷酸损失率的影响

常压下, 在活性炭添加量为 6g/L 、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L 、静

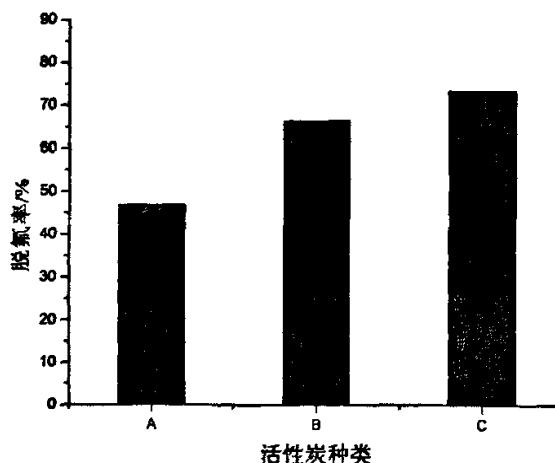


Figure 4-13 Effect of type of active carbon

图 4-13 不同种类活性炭与脱氟率的关系

从图 4-13 可知, 活性炭颗粒越细, 脱氟率越高。这是因为活性炭颗粒越细, 比表面积越大, 对氟离子的吸附能力越强。从磷酸企业生产成本考虑, 建议使用工业级粉状活性炭即可。

4.2.2.7 小结

(1) 用碳酸钠对湿法磷酸进行脱氟是可行的。该法可较大提高湿法磷酸净化效率, 且减少带入其它杂质, 一次过滤即可使湿法磷酸含氟量在 0.03mg/ml 以下, 氟脱除率最高可达到 80%左右。

(2) 试验结果符合液体溶剂沉淀脱除杂质的一般规律, 增加碳酸钠添加量可以提高湿法磷酸的脱氟率, 但应视磷酸企业生产实际而定。

(4) 试验证明, 活性炭具有一定的脱氟作用, 将活性炭与碳酸钠配合使用, 可达到较好的脱氟效果。

(5) 为尽可能提高湿法磷酸脱氟率, 综合考虑生产实际, 采用加入碳酸钠的同时加入活性炭进行脱氟, 以 Gore 膜为过滤介质, 得到净化工业湿法磷酸的较佳工艺条件为: 反应温度 70°C , 反应时间 90min, 活性炭添加量为湿法磷酸处理质量的 0.3%, 碳酸钠添加量为湿法磷酸处理质量的 2%, 静置时间为 1d。在此条件下, 湿法磷酸脱氟率可达到 70%以上。

4.2.3 对磷酸损失率的影响

在湿法磷酸净化工艺中, 磷酸损失率是一项重要考察指标。本实验中, 在对湿法磷酸净化的同时, 也对磷酸损失率进行了测定。

4.2.3.1 反应温度对磷酸损失率的影响

常压下, 在活性炭添加量为 6g/L 、反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L 、静

置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-14, 反应温度对磷酸损失率影响的实验结果见图 4-14。

Table 4-14 Data of reaction temperature

表 4-14 反应温度对磷酸损失率的影响

反应温度/℃	30	40	50	60	70	80	90
磷酸损失率/%	3.56	4.82	5.02	5.5	6.01	6.29	6.63

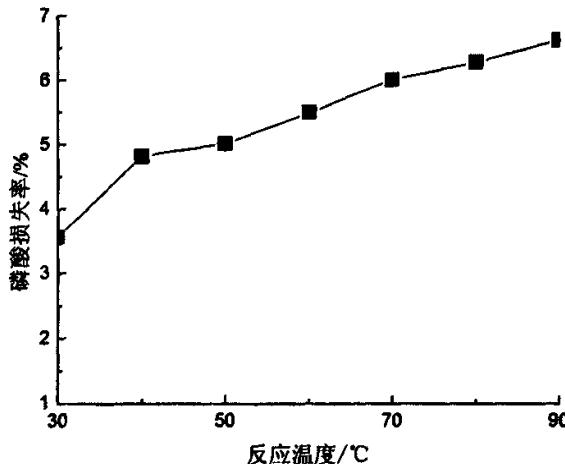


Figure 4-14 Effect of reaction temperature

图 4-14 反应温度与磷酸损失率关系

由图 4-14 可知, 湿法磷酸的损失率随着反应温度增加而逐渐上升, 这主要是因为一方面磷酸能与酸中的杂质反应生成复盐量增加, 过滤时被除去, 从而引起夹带损失; 另一方面是在搅拌和有氧参与的条件下, 随着温度的上升, 磷酸对活性炭的活化作用加强, 磷酸有选择性地缓慢氧化浸蚀碳体, 使活性炭孔径逐渐变大, 中孔和大孔比例增加, 磷酸的损失率也逐渐增加。因此, 应尽量在较低温度下进行脱色脱氟反应。

4.2.3.2 反应时间对磷酸损失率的影响

常压下, 在反应温度为 90℃, 活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-15, 反应时间对磷酸损失率影响的实验结果见图 4-15。

Table 4-15 Data of reaction time

表 4-15 反应时间对磷酸损失率影响

反应时间/min	30	50	70	90	110
磷酸损失率/%	4.45	5.4	6.01	6.35	6.64

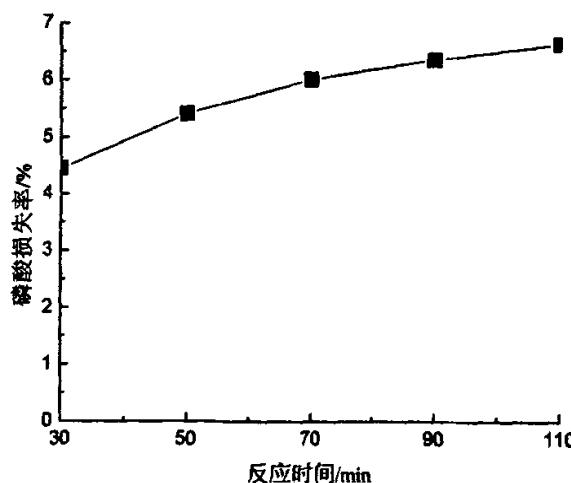


Figure 4-15 Effect of reaction time

图 4-15 反应时间与磷酸损失率关系

由图 4-15 可知, 磷酸损失率随着反应时间延长而增加, 这主要是因为一方面磷酸能与酸中的杂质反应生成复盐量增加, 过滤时被除去, 从而引起夹带损失; 另一方面是在搅拌和有氧参与的条件下, 随着温度的上升, 磷酸对活性炭的活化作用加强, 磷酸有选择性地缓慢氧化浸蚀碳体, 使活性炭孔径逐渐变大, 中孔和大孔比例增加, 磷酸的损失率也逐渐增加。因此, 反应时间越长, 磷酸损失率随着反应时间延长而逐渐上升, 实际生产中应尽量缩短反应时间, 综合考虑脱色脱氟因素, 反应时间一般在控制 90min 左右为宜。

4.2.3.3 活性炭添加量对磷酸损失率的影响

常压下, 在反应温度为 90°C, 反应时间为 70min、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-16, 活性炭添加量对磷酸损失率影响的实验结果见图 4-16。

Table 4-16 Data of dosage of active carbon

表 4-16 活性炭添加量对磷酸损失率的影响

活性炭添加量/%	0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
磷酸损失率/%	4.45	4.76	5.52	6.01	6.15	6.29

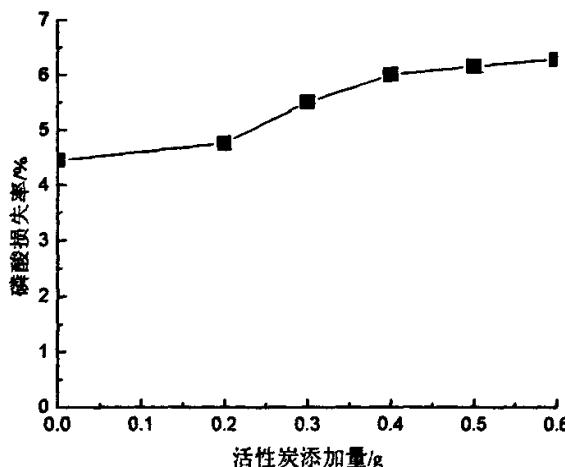


Figure 4-16 Effect of dosage of active carbon

图 4-16 活性炭添加量与磷酸损失率关系

由图 4-16 可知, 磷酸损失率随着活性炭添加量增加而增加, 其主要原因是因为活性炭本身夹带了一部分磷酸, 因此造成了一定量磷酸损失, 且随着活性炭的添加量增加而增加。在实际生产中只能通过多次漂洗来尽量减少磷酸的损失。

4.2.3.4 碳酸钠添加量对磷酸损失率的影响

常压下, 在反应温度为 90℃, 反应时间为 70min、活性炭添加量为 6g/L、静置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-17, 碳酸钠添加量与磷酸损失率的实验结果见图 4-17。

Table 4-17 Data of dosage of Na_2CO_3

表 4-17 碳酸钠添加量对磷酸损失率影响的试验数据

碳酸钠添加量/%	0	0.89	1.18	1.48	1.77	2.07	2.66	3.25	3.84	4.43
磷酸损失率/%	2.26	4.52	5.35	6.01	6.14	6.38	6.6	7.95	10.17	11.55

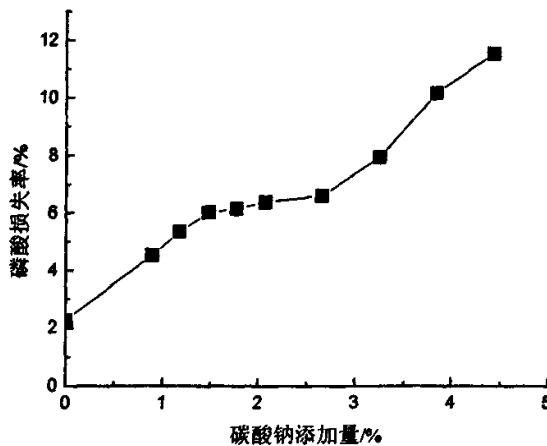
Figure 4-17 Effect of dosage of Na_2CO_3

图 4-17 碳酸钠添加量与磷酸损失率关系

由图 4-17 可知, 碳酸钠添加量对磷酸损失率的影响最重要, 磷酸损失率随着碳酸钠的添加量的增加而快速增加。这主要是因为碳酸钠主要跟磷酸发生反应生成磷酸钠和二氧化碳及水, 只有少量和氟硅酸反应生成氟硅酸钠沉淀。结合前面碳酸钠添加量与脱氟率的关系看, 当碳酸钠添加量达到一定程度后, 脱氟率变化幅度变小, 而磷酸损失率增大很快, 因此, 在实际生产中一定要注意控制碳酸钠的添加量, 切不可为追求较高脱氟率而以大量损失磷酸为代价。

4.2.3.5 静置时间对磷酸损失率的影响

常压下, 在反应温度为 90℃, 反应时间为 70min、活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L 时, 实验数据见表 4-18, 静置时间对磷酸损失率影响的实验结果见图 4-18。

Table 4-18 Data of sedimentation time
表 4-18 静置时间对磷酸损失率影响的试验数据

静置时间/d	1	2	3	4	5
磷酸损失率/%	5.89	5.92	6.01	6.03	6.05

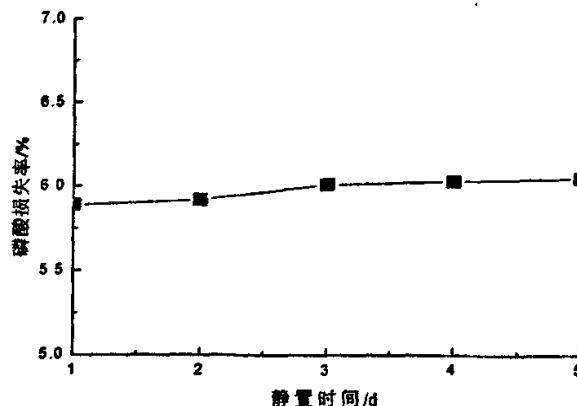


Figure 4-18 Effect of sedimentation time

图 4-18 静置时间与磷酸损失率关系

由图 4-18 可知, 活性炭对磷酸的吸收已达饱和, 磷酸与活性炭的活化作用也因温度降低而进行缓慢, 磷酸损失量不大。因此, 静置时间对磷酸损失率影响不大。

4.2.3.6 活性炭种类与磷酸损失率的关系

常压下, 在反应温度为 90℃, 反应时间为 70min、活性炭添加量为 6g/L、碳酸钠添加量为 22g/L、静置时间为 3d 时, 实验数据见表 4-19, 活性炭种类与磷酸损失率的关系见图 4-19。

Table 4-19 Data of type of active carbon

表 4-19 活性炭种类与磷酸损失率关系的试验数据

活性炭种类	颗粒状活性炭 (A)	工业级粉状活性炭 (B)	分析纯级粉状活性炭 (C)
磷酸损失率/%	6.48	6.01	5.78

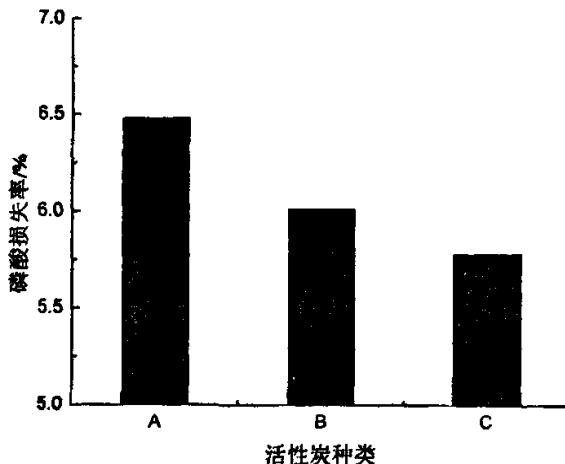


Figure 4-19 Effect of type of active carbon

图 4-19 活性炭种类与磷酸损失率关系

由图 4-19 可以看出, 磷酸损失率与活性炭颗粒度成反比, 颗粒越细, 损失率越低, 这是因为活性炭颗粒越大, 其所夹带的磷酸就越难漂洗出来, 所以磷酸损失率就越大。在实际生产中, 应尽量选择颗粒小的活性炭来进行脱色脱氟。

4.2.3.7 小结

- 1、由测定数据显示, 湿法磷酸在净化过程中损失率不大, 基本在 6%左右;
- 2、在脱色脱氟工艺中, 对磷酸损失影响因素的主次顺序是:
碳酸钠添加量>反应温度>反应时间>活性炭添加量>活性炭种类>静置时间
- 3、采用工业级粉状活性炭和碳酸钠进行脱色脱氟处理, 以 Gore 膜为过滤介质, 综合考虑生产实际, 在净化工业湿法磷酸较佳工艺条件: 反应温度 70℃、反应时间 90min、活性炭添加量为磷酸处理量的 0.3%, 碳酸钠添加量为磷酸处理量的 2%, 静置时间为 1d. 在此条件下, 经处理后的湿法磷酸损失率可控制在 6%以内。

第五章 结论、建议与展望

5.1 结论

(1) 本文研究了湿法磷酸脱色脱氟的工艺条件, 通过实验证明, 湿法磷酸一步法脱色脱氟是可行的。经过一步法脱色脱氟, 湿法磷酸脱色率可达 85%以上, 最优条件可达 90%; 脱氟率可达 70%以上, 最优条件可达 80 %, 经处理后湿法磷酸色度和含氟量均有较大幅度的降低。

(2) 活性炭也具有较好的脱氟作用, 能与碳酸钠起到正交互作用。

(3) 采用工业级粉状活性炭和碳酸钠对湿法磷酸进行净化处理, 以 Gore 膜为过滤介质, 综合考虑生产实际, 得到净化工业湿法磷酸的较佳工艺条件为: 反应温度 70℃、反应时间 90min、活性炭添加量为湿法磷酸处理质量的 0.3%, 碳酸钠添加量为湿法磷酸处理质量的 2%, 静置时间为 1d。在此条件下, 经处理后的湿法磷酸澄清透明, 含氟量可达 0.03mg/ml 以下。

(4) 在湿法磷酸一步法脱色脱氟较优工艺条件下, 磷酸损失量可控制在 6%左右。

(5) 采用本方法对湿法磷酸进行脱色脱氟, 具有高效、低耗、操作简单、设备投资少等特点, 适合中小企业对湿法磷酸进行深加工。

(6) 采用分光光度法测定磷酸色度是可行的, 具有操作简便、表征直观等特点。

5.2 建议

1、本实验所得实验数据和规律只适用于实验室条件下, 如果要运用于企业实际生产, 建议先进行小试或中试;

2、本实验主要研究的是湿法磷酸脱色脱氟的工艺问题, 对于实验中产生的脱色脱氟后活性炭的处理和再生问题还没有进行研究, 从资源循环利用、减少环境污染和提高经济效益的角度出发, 建议对脱色脱氟后活性炭的再生和后处理进行研究;

3、由实验可知, 磷酸脱氟率与磷酸损失率成反比关系, 建议磷酸生产企业可根据成品磷酸质量要求, 选择适当的脱氟率, 不可为追求高脱氟率而以损失磷酸为代价。

5.3 展望

湿法磷酸净化过程除脱氟、脱色工艺外, 还包括脱镁、脱硫、脱重金属等工艺流程, 如果通过研究, 能将这些工艺流程有效地进行组合, 达到既可以保证和提高产品质量, 又能有效地节约生产成本的目的, 将对今后湿法磷酸生产产生巨大的推动作用, 为人类生产生活做出积极的贡献。

参考文献

- [1] 黄伟九,张俊. 溶剂沉淀法净化湿法磷酸技术的现状与进展[J]. 化工进展, 1997, (6):39-42.
- [2] 傅亚男等. 湿法磷酸的脱氟研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2001, 30(5):60-64.
- [3] 金士威等. 磷酸生产技术及其发展方向[J]. 化工纵横, 2003, 17(2):18-20.
- [4] Verntuel R M, et al, The cadmium issue [J]. PHospHoric Acid Technology, 1995, 1.
- [5] Zielinski S, et al. Recovery of lanthanides from Kola apatite in pHospHoric acid manufacture [J]. Chem Tech Biotechnol, 1993, 56.
- [6] 王辛龙,万达先. 湿法磷酸净化的新进展[J]. 磷肥与复肥, 2001, 16(2):32-33.
- [7] 蒋丽红,赵声兰. 湿法磷酸净化研究进展[J]. 云南化工, 2000, 27(1):29-31.
- [8] 汤德元,瞿德泸. 磷、磷肥和磷酸盐生产工艺[M]. 贵阳:贵州科技出版社,1990.
- [9] 方暄. 饲料级磷酸氢钙生产中对湿法磷酸净化、脱氟工艺的选择[J]. 硫磷设计, 1999, (3):37-40.
- [10] 董占能,张皓东,张召述. 云南湿法磷酸化学沉淀法脱氟研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(6):96-98.
- [11] 刘振国. 溶剂萃取法净化湿法磷酸工艺研究[J]. 磷肥与复肥, 1998, (4):12-14.
- [12] 张翠微,钟本和,李军. 湿法磷酸净化脱硫新工艺[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2004, (6):10-12.
- [13] 吴佩芝. 湿法磷酸[M]. 化学工业出版社,1987.
- [14] 皮埃尔贝凯[法] 磷矿和磷酸——湿法磷酸的原料、工艺和经济[M]. 化学工业出版社,1988.
- [15] 汤德元,汤正河,谭蕾. 溶剂浮选法净化湿法磷酸中氟的新工艺[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2004, 33(1):75-78.
- [16] 王励生. 沉淀法净化湿法磷酸反应机理的研究[J]. 磷肥与复肥, 1996, (2):19.
- [17] 王莉,王励生,廖书华. 湿法磷酸脱氟净化研究[J]. 化肥工业, 1994, (5):27-32.
- [18] 罗洪波等. 湿法磷酸净化过程的实验研究[J]. 磷肥与复肥, 1999, (2):17-19.
- [19] 夏代宽. 混配沉淀剂脱除二水湿法磷酸中氟的研究[J]. 磷肥与复肥, 2001, 16(2):15-16.
- [20] 王励生,胡文成. 湿法磷酸浓缩特性及脱氟速率的研究[J]. 磷肥与复肥, 1995, (4):5-7.

- [21] 杨国营. 饲料级磷酸氢钙脱氟净化研究[J]. 河北化工,2002,(3):16-17.
- [22] 王励生. 沉淀法净化湿法磷酸反应机理的研究(续)[J]. 磷肥与复肥,1996,(3):13.
- [23] 刘守业. 湿法(浓)磷酸法脱氟净化的研究[J]. 贵州化工,2003,28(2):16-17.
- [24] 张若愚,李顺芬. 活性硅对湿法磷酸工艺的影响[J]. 化肥工业,2004,31(2):36.
- [25] 费德君等. 共沸精馏法浓缩磷酸的研究[J]. 四川联合大学学报(工程科学版), 1997, 1(1):52-56.
- [26] Gofman M S, Terentev V B. Concentration of wet-process pHospHoric acid [P], SU 1551646A.
- [27] Hotta Makoto, Masuda Hiroshi. Concentration of pHospHoric acid prepared by wet process [P]. JP 62007614A.
- [28] 叶玲. 蒙脱石改性及其吸附脱色性能研究[J]. 矿物学报,2001,21(2):179-182.
- [29] 夏钟文等. 火山岩型膨润土原矿的脱色性能研究[J]. 生态环境, 2004, 13(3): 335-337.
- [30] 刘承帅等. 膨润土理化特性对染料废水脱色效果的影响[J]. 矿产保护与利用, 2004, (3):12-15.
- [31] 宫克. 改性膨润土对工业废水的脱色[J]. 沈阳大学学报,2002,14(4):104-105.
- [32] 乌云等. 活化条件对活性白土脱色率的影响研究[J]. 内蒙古师范大学学报, 2004, 33(4):411-413.
- [33] 夏新奎,刘德禾. 酸化膨润土对印染废水脱色实验研究[J]. 信阳农业高等专科学校学报,2003,13(2):13-14.
- [34] 刘兴奋,叶巧明. 新型有机膨润土的制备及脱色性能研究[J]. 矿业研究与开发, 2004, 24(2):34-37.
- [35] 陆浩. 硅藻土资源及开发利用概况[J]. 浙江地质,2001,17(1):52-59.
- [36] 魏翔等. 改性沸石对印染废水的脱色研究[J]. 兰州铁道学院学报, 2003, 22(4): 113-115.
- [37] 归风铁,王建旭. 天然沸石的改性及其对造纸废水的脱色研究[J]. 非金属矿, 2003, 26(1): 54-55.
- [38] 刑锋,丁浩,冯乃谦. 活化处理提高天然沸石吸附能力的研究[J]. 矿产保护与利用, 2000(2):17-21.
- [39] 郭清萍,窦涛. 粉煤灰对印染废水脱色处理的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2003,(1):20-21.
- [40] 唐志红,朱文魁,张双全. 磷酸法木质活性炭的研究现状[J]. 炭素技术, 2004, 23(1): 45-48.
- [41] 李兴隆,赵小峰,张嘉亮. 新型吸附材料蛋白石页岩脱色实验研究[J]. 北方环境, 2004,

- 29(1):37-38.
- [42] 张小璇等. 活性炭吸附法处理染料废水[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2005, 44(4): 542-545.
- [43] 汪建明等. 活性炭对蔗糖热聚合产物的脱色[J]. 天津轻工业学院学报, 2001, 36(1):28-31.
- [44] 赖凤英等. 活性炭对糖浆脱色效能的研究[J], 中国甜菜糖业,1999,(5):2-4.
- [45] 向东等. 活性炭对南瓜粗多糖液的脱色研究[J]. 河南科学,2004,22(6):780-782.
- [46] 徐勇等. 活性炭对低聚木糖的脱色[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2003, 27(2): 7-10.
- [47] 范延臻,王宝贞. 活性炭表面化学[J]. 煤炭转化,2000,23(4):26-30.
- [48] [29] Bernardo EC, Egashira R, Kawasaki J. [J]. Carbon, 1997,35(9):1217-1221.
- [49] Lua AC, Gua J. [J]. Carbon, 2000,38(7):1089-1097.
- [50] Laine J, Calafat A, Labady M. [J]. Carbon, 1989,27(2):191-195.
- [52] Jagtogen M, Thwaites M,Stencel J, et al. [J]. Carbon, 1992,30(7):1089-1096.
- [53] Teng H, Yeh T S, Hsu L Y. Preparation of Activated Carbon from Bituminous Coal with Phosphoric Activation. Carbon, 1998,36(9):1387-1395.
- [54] Benaddi H, Legras D, Rouzaud JN, et al. [J]. Carbon, 1998,36(4):306-309.
- [55] Hayashi J, Kazehaya A, Muroyama K, et al.[J]. Carbon,2000,38(13):1873-1878.
- [55] Ahmadpour A, Do DD. [J]. Carbon,1997,35(12):1723-1732.
- [56] Ahmadpour A, Do DD. [J]. Carbon,1996,34(4):471-479.
- [57] Lozano-castello D, L. llo-Rodenas MA, Cazorla-Amoros, et al, [J]. Carbon, 2001, 39: 741-749.
- [58] Lillo-Rodenas MA, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. [J]. Carbon, 2003, 41(2): 267-275.
- [59] Hayashi J, Uchibayashi M, Horikawa T, et al. [J]. Carbon,2002,40(15):2747-2752.
- [60] Baklanova ON, Plaksin GV, Drozdov VA, et al. [J]. Carbon,2003,41(9):1793-1800.
- [61] Cooney Do. Adsorption Design for Wastewater Treatment [M]. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 1999.
- [62] Tamon H, Okazaki M. Influence of acidic surface oxides of activated carbon on gas adsorption characteristics. Carbon, 1996,34(6):741-746.
- [63] 蒋文举等. 活性炭材料的活化与改性 [J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(12):25-27.
- [64] 炭素材料学会编[日]. 活性炭基础与应用[M]. 中国林业出版社,1984.
- [65] 吴新华. 活性炭生产工艺与设计[M]. 中国林业出版社,1994.

- [66] 常瑜等. 活性炭脱色性能的研究[J]. 太原工业大学学报,1995,26(2):95-98.
- [67] 杨云等. 碱法提取大枣渣多糖及活性炭脱色的工艺研究[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(7):30-32.
- [68] 王成福等. 颗粒活性炭在木糖脱色中的应用[J]. 河南化工,2005,22(3):22-24.
- [69] 舒柏双,周玉新. 浅谈湿法磷酸净化方法[J]. 湖北化工,1998,(4):33-34.
- [70] 王平艳等. 乙醇溶剂沉淀法净化湿法磷酸反应机理的研究[J]. 磷肥与复肥, 2003, 18(1): 16-17.
- [71] 杨建中,李志祥. 湿法磷酸的净化技术[J]. 磷肥与复肥,2004,19(6):13-17.
- [72] Lahaye J. The Chemistry of Carbon Surfaces. Fuel,1998,77(6):543-547.
- [73] Radovic L R, Silva I F, Ume J I et al. An Experimental and Theoretical Study of Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electron-Donating Functional Groups by Chemical Modified Carbon. Carbon,1997,35(9):1339-1348.
- [74] Karanfil T, Killduff J E. Role of GAC Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. Environ. Sci. Technol., 1999,33(18):3217-3224.
- [75] Karanfil T, Schlautman M A, Killduff J E et al. Role of GAC Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 2. Natural Organic Matter. Environ. Sci. Technol., 1999,33(18):3225-3233.
- [76] 张会平,叶李艺,杨立春. 磷酸活化法活性炭的吸附性能和孔结构特性[J]. 化工进展,2004,23(5):524-528.
- [77] 范顺利等. 改性活性炭的吸附性能变异探讨[J]. 河南师范大学学报(自然科学版),1995,23(4):48-50.
- [78] 钟本和等. 湿法磷酸脱色脱氟实验研究[J]. 化肥工业,2006,33(1):31-34.

附录

附录一： 磷酸的测定（容量法） GB/3149—2004

1 方法提要

根据磷酸性质，以百里香酚酞为指示液，用氢氧化钠标准滴定液直接滴定，以确定磷酸含量。

2 试剂

2.1 氢氧化钠标准滴定液：c (NaOH) 约 1mol/L。

2.2 百里香酚酞指示液：1g/L。

3 分析步骤

称取约 1.5 克试样，精确至 0.0002g，移入 250mL 锥形瓶中，加入 120mL 水和 5 滴百里酚酞指示液，用氢氧化钠标准液滴定至溶液浅蓝色即为终点。

4 计算结果

磷酸 (H_3PO_4) 含量的质量分数 W，数值以%表示，按下式计算：

$$W = (V/1000) cM \times 100/m$$

式中：

V——滴定所消耗氢氧化钠标准液（2.1）的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c——氢氧化钠标准滴定溶液的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

m——试样的质量的数值，单位为克（g）；

M——磷酸 ($1/2 H_3PO_4$) 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) (M=49.00)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果；平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

附录二： 氟化物的测定 GB/3149—2004

1 方法提要

在中性条件下，以饱和甘汞电极为参比电极，用氟离子选择性电极直接测量溶液的电极电位，采用标准曲线法测定氟含量。

2 试剂

2.1 盐酸溶液：1+1。

2.2 硝酸溶液：1+15。

2.3 氢氧化钠溶液：200g/L。

2.4 柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液：pH=5.5~6。称取 270g 柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 24 g 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 用水溶解，稀释至 1000 mL，混匀。

2.5 溴甲酚绿指示液：1 g/L。

2.6 氟化物标准溶液：1 mL 含氟 (F) 2 μg 。临用时配制。用移液管移取 2 mL 按 HG/T3696.2 配制的氟化物标准溶液，置于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

3 仪器、设备

3.1 氟离子选择性电极。

3.2 饱和甘汞电极。

3.3 电位计：精度为 2mV/格。

3.4 电磁搅拌器。

4 分析步骤

4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 0.00mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、10.00mL 氟化物标准溶液，分别置于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mL 盐酸溶液，5 滴柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液和 2 滴溴甲酚绿指示液，用氢氧化钠溶液调至溶液为蓝色，再用硝酸溶液调至溶液恰成黄色，加 20mL 柠檬酸-柠檬酸三钠缓冲溶液，用水稀释至刻度，混匀。将溶液倒入 50mL 干燥的烧杯中，置于电磁搅拌器上，插入氟离子选择性电极和饱和甘汞电极，连接电位计，搅拌片刻，调整电位计零点后，进行测量，记录平衡时的电位值。以氟化物 (以 F 计) 质量的数值的对数值为横坐标，相应的电位值为纵坐标，绘制标准曲线。

4.2 试验溶液的制备

称取 10g 试样，精确至 0.01g，置于 100mL 烧杯中，用少量水稀释，用氢氧化钠溶液调至中性，移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.3 测定

用移液管移取 10mL 试验溶液，置于 50mL 容量瓶中，以下按 4.1 条中从“加入 1mL

盐酸溶液……”开始，至“……记录平衡时的电位值。”止进行。从标准曲线上查出相应的氟化物（以 F 计）质量的数值的对数，查反对数得到氟化物（以 F 计）质量的数值。

5 结果计算

氟化物含量以氟（F）的质量分数 W 计，数值以%表示，按下式计算：

$$W = \frac{m_1/10^6}{m(10/100)} \times 100 = \frac{m_1/10^3}{m}$$

式中：

m_1 ——试验溶液中氟化物（以 F 计）的质量的数值， μg ；

m ——试样的质量的数值， g 。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果；平行测定结果的绝对差值不大于 0.0005%。

致 谢

本论文是在黎铉海教授的悉心指导下完成的，在整个论文期间，导师为本论文的完成倾注了大量的心血，他渊博的专业知识、活跃的学术思想、丰富的科研经验、开阔的视野、高度的洞察力使我受益匪浅；他严谨的科学作风、严于律己、宽以待人的品德是我学习的榜样，他的言行将对我今后的工作和学习产生深远的影响。衷心感谢导师在工作和生活上自始至终无微不至的关怀和爱护。

感谢梁信源副教授、江丽副教授、杨克迪副教授和莫利书老师在完成论文期间给予的大力支持和许多有益的指教。

感谢化学化工学院化学工程与工艺专业2002级本科生孙朋波、刘丽芬同学在完成论文期间的许多帮助和有益讨论。

感谢化学化工学院全体老师和学生在我学习、工作和生活方面提供的便利和照顾。

在本论文即将完成之际，更让我思念养育我的父母和家人，是他们多年来的辛勤哺育与支持才使我有今天的成绩，我只有在今后的学习和工作中加倍努力，才不辜负他们的期望。

临书仓促，纸短情长，欲言不尽，再祈谢谢！



2006 年 12 月 12 日

攻读硕士学位期间发表的学术论文

- 郭昌明,李雪琼. 超临界流体中化学反应的研究进展[J] 河北化工, 2006, 121(5): 45-48.
- [2] 郭昌明,黎铉海,李雪琼. 湿法磷酸化学法脱氟的研究进展[J] 辽宁化工 2006,35(9):537-539.