湿法磷酸微气浮除油技术研究

赵 彤[1]，马 航[1]，薛河南[1]，郎剑涛[1]，厉 华[2]，傅 英[1]，何自博[1]，万邦隆[1]

（1. 云南云天化股份有限公司 研发中心，云南 昆明 650228；2. 云南天安化工有限公司，云南 昆明 650309）

［摘 要］有机溶剂萃取净化湿法磷酸过程中成品磷酸及萃余酸中均不可避免地残留有少量萃取剂及其他有机溶剂。采用压力溶气气浮技术对湿法磷酸中的有机物进行分离，考察磷酸浓度、杂质金属离子含量、萃取剂含量等因素对气浮过程的影响，对比溶气气浮与静置分离除油方案的区别。实验结果表明，磷酸浓度、杂质金属离子含量增加均引起分相时间延长。精制磷酸溶液中，$w(H_3PO_4)$ 不宜大于60%；粗磷酸（MER值约0.13）体系中，$w(H_3PO_4)$ 不宜大于40%。在 $w(H_3PO_4)$ 40%的磷酸溶液中，铁、铝、镁杂质离子总质量分数不宜高于3%。与静置分离相比，溶气气浮除油方案分相时间较短，效率较高，还可有效脱除澄清液中残留的絮状悬浮物。

［关键词］湿法磷酸；溶气气浮；微纳米气泡；除油

［中图分类号］TQ126.3+5 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2024）08-0035-04

Research on WPA micro air floatation oil removal technology

ZHAO Tong[1], MA Hang[1], XUE Henan[1], LANG Jiantao[1], LI Hua[2], FU Ying[1], HE Zibo[1], WAN Banglong[1]

(1. *R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*;
2. *Yunnan Tianan Chemical Co., Ltd., Kunming* 650309, *China*)

Abstract: In the process of organic solvent extraction and purification of WPA, it is inevitable that a small amount of extractant and their organic solvent will remain in the finished phosphoric acid and residual acid. Using dissolved air flotation technology to separate organic matter in WPA, the influence of factors such as phosphoric acid concentration, impurity metal ion content and extraction content on the air flotation process is investigated, and the differences between dissolved air flotation and static separation oil removal schemes are compared. The experimental results indicate that an increase in phosphoric acid concentration and impurity metal ion content both cause an extension of phase separation time. In refined phosphoric acid solution, the concentration of phosphoric acid should not exceed 60%; In the crude phosphoric acid (MER of 0.13) system, the concentration of phosphoric acid should not exceed 40%. In a $w(H_3PO_4)$ 40% solution, the total content of iron, aluminum and magnesium impurity ions should not exceed 3%. Compared with static separation, the dissolved air flotation oil removal scheme has a shorter separation time and higher efficiency, and can effectively remove residual flocculent suspended solids in the clarified liquid.

Key words: wet-process phosphoric acid(WPA); dissolved air flotation; micro nano bubbles; oil removal

压力溶气气浮技术是利用空气在不同压力下溶解度不同的特点，在高压条件下生成溶气水并将溶解的空气在常压或负压条件下以微纳米气泡的形式释放，气泡在上浮过程中黏附于水体中疏水性悬浮物表面并形成聚团，聚团在浮力作用下上浮至水面后由刮板刮离，实现水体中悬浮物的脱除及水体净化[1]。压力溶气气浮具有气泡粒度细且均匀、药剂方案灵活等优点，可有效去除水体中悬浮的油类、有机物、絮凝物、藻类等难以重力沉降或依靠浮力自行分离的杂质，在工业废水、市政污水、农业废水等污水处理领域得到了广泛应用[2-6]。

有机溶剂萃取法净化湿法磷酸是工业级磷酸生产的主流技术之一，在生产过程中，成品磷酸及萃余酸中均不可避免地残留有少量有机萃取剂。以浮油或分散油形式存在的有机物可以通过重力沉降进行分离，然而，以乳化油甚至溶解油形式存在的有机物则难以通过沉降槽或分相槽静置分离。

笔者拟采用压力溶气气浮技术除去湿法磷酸中

［收稿日期］2024-04-22

［作者简介］赵 彤(1989-)，男，白族，云南大理人，化工工程师，主要从事磷矿、湿法磷酸、磷酸净化技术研究工作。
E-mail：403490824@qq.com

的有机物，考虑到磷酸体系与水体系的区别，实验考察磷酸浓度、杂质离子含量、有机物含量等因素对气浮过程的影响，确定气浮方案在磷酸体系中的适用范围，并与静置分离过程进行对比，为该技术的引入及进一步放大应用提供参考。

1 实验方法

1.1 实验原料

采用云南某 100 kt/a 精制磷酸装置产出的 $w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸，以及云南某 600 kt/a 湿法磷酸装置产出的湿法稀磷酸为原料磷酸，以分析纯 $Mg(OH)_2$、$Al(OH)_3$、$Fe(OH)_3$为杂质离子调节剂，采用某湿法磷酸净化装置所用萃取剂为有机物，将磷酸与杂质离子调节剂、萃取剂按不同配比混合，模拟不同杂质离子及有机物含量的磷酸。

1.2 实验仪器

电子天平（±0.01 g）；恒温水浴锅；电动变频搅拌器；水环真空抽滤机；1 L 抽滤瓶；布氏漏斗；500 mL 烧杯；500 mL 量筒；电子计时器；数码相机等；压力溶气气浮机，处理量为 3 m^3/h，主要用于产出气浮实验所需的溶气水，实验期间溶气系统工作压力为 0.5 MPa。

1.3 实验方案

实验研究了气浮过程中磷酸浓度、各杂质离子含量对气液分相时间的影响，以确定压力溶气气浮技术适用的磷酸浓度及杂质含量范围。实验同时考察了萃取剂含量对气浮过程的影响，通过气浮实验测定不同萃取剂含量条件下，对应的气液分相时间或油水分相时间，并与静置分离除油方案进行了对比。气浮实验统一在同一型号的 500 mL 烧杯内进行，向烧杯内加入 300 mL 待处理磷酸溶液，随后加入由气浮机溶气系统产出的溶气水 100 mL，快速搅拌均匀后开始计时，同时采用数码相机定时拍照记录气液分相过程，通过对比照片内气液分相情况及对应时间即可确定微纳米气泡停留时间。数码相机拍照频率可根据具体的气液分相速率行进调整，实验中拍照频率为 5 ~ 30 s 1 次。

2 实验结果与讨论

2.1 微纳米气泡当量直径

实验采用 500 mL 量筒测试微纳米气泡当量直径。气浮机溶气系统启动并运行稳定后，在量筒内取 500 mL 溶气水，将量筒静置于平台上并开始计时，待量筒内溶气水气液分离完全后停止计时，并记录分相时间，量筒内 500 mL 溶液深度已知，可由式（1）[7] 求得气泡上浮速度。

$$u_t = H/\tau。 \quad (1)$$

式中：u_t为气泡上浮速度；H为量筒内 500 mL 溶液深度；τ为气液分相时间。

实验条件下的水物性参数、空气物性参数可通过查阅手册获得，根据微纳米气泡匀速上浮过程中的力学平衡及斯托克斯定律，即可求得溶气水内微纳米气泡当量直径。设微纳米气泡上浮过程处于斯托克斯定律区，则气泡当量直径可由式（2）[7] 计算。

$$d_p = \sqrt{18\mu u_t/[g(\rho-\rho_p)]}。 \quad (2)$$

式中：d_p为微纳米气泡当量直径；μ为水的黏度；u_t为气泡上浮速度；g为重力加速度；ρ为水的密度；ρ_p为空气密度。

求得气泡当量直径后，须对气泡雷诺数有效性进行验证，若气泡上浮处于斯托克斯定律区，则计算有效，若不处于该区域，需调整假设重新计算。由式（3）[7] 可求得气泡雷诺数（Re_p）。

$$Re_p = d_p u_t \rho/\mu 。 \quad (3)$$

实验所用溶气水在 0.5 MPa 条件下生成，在 500 mL 量筒内气液分相时间为 240 s，由式（1）可求得微纳米气泡平均上浮速度为 1.04×10^{-3} m/s。取水的黏度为 1.00×10^{-3} Pa·s，重力加速度为 9.81 m/s^2，水密度为 1.00×10^3 kg/m^3，空气密度为 1.21 kg/m^3。由式（2）可求得溶气水中微纳米气泡当量直径为 43.7 μm，对应的颗粒雷诺数为 0.05，处于斯托克斯定律区。该粒径处于压力溶气气浮技术产出气泡粒径范围（0.1 ~ 100.0 μm），表明气浮机溶气系统运行正常。

2.2 磷酸浓度对气液分相时间的影响

气液分相时间是衡量气浮效率的一个重要参数，磷酸黏度比水要高得多，且随着磷酸浓度及杂质离子含量的变化而变化，使得压力溶气气浮技术在磷酸体系中的应用变得较为复杂。实验分别研究了精制磷酸及粗磷酸中气液分相时间随浓度的变化情况。不同浓度的精制磷酸由 $w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸配制，粗磷酸由湿法磷酸浓缩装置产出的浓缩磷酸配制，其 MER 值约为 0.13。气液分相时间随磷酸浓度的变化趋势如图 1 所示。

实验结果表明，在 500 mL 烧杯内，清水环境下，微纳米气泡上浮时间为 75 ~ 90 s，分相时间最短，说明在磷酸体系中，微纳米气泡的上浮时间得到了较为明显的延长，该技术在磷酸体系中的应用应充分考察磷酸浓度对气浮效率及效果的影响。

精制磷酸溶液中，随着磷酸浓度升高，分相时间整体呈现低浓度下较为稳定、高浓度下迅速增加

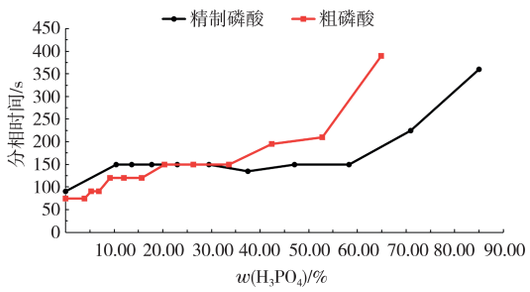


图 1　磷酸浓度对气液分相时间的影响

Fig.1　Effect of phosphoric acid concentration on gas-liquid phase separation time

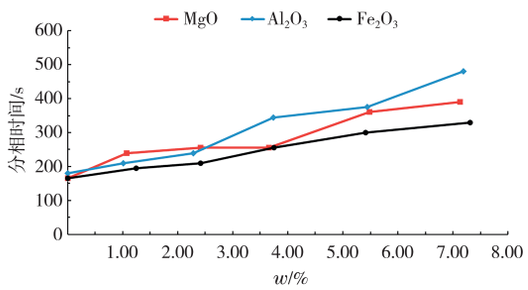


图 2　杂质离子含量对气液分相时间的影响

Fig.2　Effect of impurity ion content on gas-liquid phase separation time

的趋势。当磷酸 $w(H_3PO_4)$ 为 10%时，分相时间约为 150 s，与清水相比有了较为明显的延长；磷酸 $w(H_3PO_4)$ 在 10% ~ 60%，分相时间基本不变，稳定在 150 s 左右；磷酸 $w(H_3PO_4)$ 大于 60%后，分相时间迅速增加，磷酸 $w(H_3PO_4)$ 上升至 70%时分相时间为 225 s，$w(H_3PO_4)$ 上升至 85%时分相时间长达 360 s。可见，在精制磷酸溶液中，压力溶气气浮技术适宜的磷酸 $w(H_3PO_4)$ 不宜大于 60%。

粗磷酸溶液中，随着磷酸浓度升高，分相时间整体呈现先缓慢升高后迅速升高的趋势，且各浓度区间内分相时间增加速率要高于精制磷酸体系。当磷酸 $w(H_3PO_4)$ 低于 10%时，分相时间由 75 s 逐渐增加至 120 s；在磷酸 $w(H_3PO_4)$ 10% ~ 35%时，分相时间增加速率较为缓慢，整体由 120 s 增加至约 150 s；随着磷酸浓度进一步升高，分相时间增加速率开始变快，当磷酸 $w(H_3PO_4)$ 上升至约 53%时，对应的分相时间增加至 210 s；随后分相时间增加速率进一步加快，当磷酸 $w(H_3PO_4)$ 65%时对应的分相时间长达 390 s，已经高于 $w(H_3PO_4)$ 85%的精制磷酸对应的分相时间。总的来说，粗磷酸溶液中，气泡上浮时间对磷酸浓度的变化更为敏感，分相时间随浓度变化的增加速率更快。主要原因可能是杂质离子的存在进一步增加了粗磷酸黏度，在 MER 值一定的条件下，磷酸浓度升高的同时，杂质离子浓度也随之升高，在磷酸浓度和杂质离子双重作用下，分相时间增加速率加快。综合考虑气浮效率及磷酸生产浓度，粗磷酸（MER 值约 0.13）体系中，压力溶气气浮技术适宜的磷酸 $w(H_3PO_4)$ 不宜大于 40%。

2.3　杂质离子对气液分相时间的影响

以精制磷酸及铁、铝、镁的氢氧化物为原料，配制了含有不同杂质离子的磷酸（$w(H_3PO_4)$ 为 40%），分别考察铁、铝、镁杂质离子含量对气液分相时间的影响，结果如图 2 所示。

由图 2 可知，随着磷酸溶液中铁、铝、镁杂质离子含量增加，气液分相时间随之增加。整体来看，铝离子含量对分相时间的影响最大，镁离子次之，铁离子最小，但 3 种杂质离子的存在对分相时间均有较为明显的影响，压力溶气气浮技术在磷酸体系中的应用应充分考虑杂质离子含量的影响。

磷酸溶液中，随着铝离子含量增加，气液分相时间随之增加，$w(Al_2O_3)$ 由 0 增加至 7%时，对应的气液分相时间由 180 s 延长至约 480 s，增加了约 1.7 倍，可见铝离子含量过高时气液分相时间将成倍增加，设备体积与成本也将随之增加。为尽量降低铝离子杂质对分相时间的负面影响，对于仅含有铝离子杂质的磷酸，$w(Al_2O_3)$ 不宜高于 3%。

随着镁离子含量增加，气液分相时间不断增加，$w(MgO)$ 由 0 增加至 7%时，对应的气液分相时间由 165 s 延长至约 390 s，增加了约 1.4 倍。当 $w(MgO)$ 较低（< 3%）时对应的气液分相时间与铝离子体系接近，随着镁离子含量进一步增加，对应的气液分相时间整体低于铝离子体系，$w(MgO)$ 为 7%时分相时间为 390 s，与铝离子体系相比明显降低。为尽量降低镁离子杂质对分相时间的负面影响，对于仅含有镁离子杂质的磷酸，$w(MgO)$ 不宜高于 3.5%。

随着铁离子含量增加，气液分相时间增加，但增加趋势与铝或镁离子体系相比，较为缓和，在杂质离子各个浓度区域，铁离子体系对应的气液分相时间均低于铝离子或镁离子体系。$w(Fe_2O_3)$ 由 0 增加至 7%时，对应的气液分相时间由 165 s 延长至约 330 s，增加了约 1.0 倍。为尽量降低铁离子杂质对分相时间的负面影响，对于仅含有铁离子杂质的磷酸，$w(Fe_2O_3)$ 不宜高于 3.5%。

综上，铁、铝、镁 3 种杂质离子含量增加均引起气液分相时间延长，其中，铝离子对气液分相时间的影响最大，镁离子次之，铁离子最小。为尽量

降低杂质离子对分相时间的负面影响，$w(H_3PO_4)$ 40%的磷酸溶液中铁、铝、镁杂质离子总质量分数不宜高于3%，对于杂质离子含量过高的磷酸溶液，应考虑适当降低磷酸浓度。

2.4　萃取剂含量对气浮过程的影响

在磷酸浓度（$w(H_3PO_4)$ 为31%）及杂质离子含量（MER值约0.13）处于较优条件情况下，配制不同萃取剂含量的磷酸溶液进行气浮实验，并测试分相时间及油层厚度。

实验过程中发现，含油磷酸的分相可分为两个阶段，第一阶段主要是微纳米气泡、浮油及分散油与酸相的分离，该阶段分相较快，实验范围内分相时间 < 480 s，在较优条件下可控制在300 s以内，所得酸相较为浑浊，分散相有较多细粒径悬浮油滴残留；第二阶段主要是第一阶段所得酸相的澄清过程，该阶段耗时较长，通常大于24 h，澄清后可得到澄清透明的磷酸溶液。

实验考察萃取剂含量对第一阶段分相时间的影响。在磷酸萃取剂含量低，分散相以微纳米气泡为主时，分相时间主要取决于气泡上浮时间；当磷酸中 w（萃取剂）< 0.5%时，分相时间为165 ~ 180 s，与图1所示结果（150 s）相比略有提高。由于萃取剂含量低，分相后未形成明显油层（见图3）。

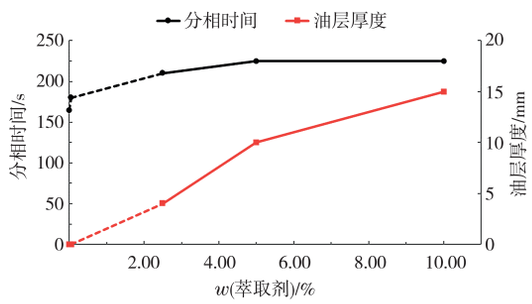


图3　磷酸萃取剂含量对气浮过程的影响

Fig.3　Effect of phosphoric acid extractant content on the air flotation process

在磷酸萃取剂含量较低时不足以单独形成油层，分散相内乳化油含量（w（萃取剂）0.5% ~ 2.5%）与微纳米气泡含量相当时，分相界面模糊，气泡上浮时间难以界定；当磷酸萃取剂含量较高可单独形成油层，分散相以乳化油为主时，分相时间主要取决于分散油上浮时间。当磷酸溶液中萃取剂质量分数由2.5%上升至10.0%时，对应的分相时间由210 s上升至225 s，整体变化较小，说明萃取剂含量对油水分相时间影响较小；另一方面，随着萃取剂含量增加，分相后油层厚度增加，说明大部分浮油及分散油均得到了有效分离。

2.5　对比实验

为考察压力溶气气浮技术与传统静置分层技术除油效果的差异，配制 w（萃取剂）10%的稀磷酸溶液，分别采用溶气气浮方案及静置分层方案进行2个阶段的除油实验，实验结果如表1所示。

表1　不同除油方案的实验结果

Table 1　Experimemntal results of different oil removal schemes

除油方案	第一阶段		第二阶段	
	分相时间 /s	油层厚度 /mm	静置时间 /h	水相絮凝物
溶气气浮	225	15	24	无残留
静置分离	255	15	24	有残留

实验结果表明，在第一阶段除油中，溶气气浮除油方案分相时间为225 s，与静置分层方案（255 s）相比有一定降低，在放大应用中分相时间的缩短可有效降低分相设备体积及成本。两种方案第一阶段除油所得油层厚度均为15 mm，可见两种除油技术对浮油及分散油的脱除效果相当，主要区别在于分相时间不同。

在第二阶段除油过程中，两种除油方案所得浑浊磷酸静置24 h后均变得清澈透明，说明除溶解油外的细粒度悬浮油均得到了较彻底的脱除。只采用静置分离时，水相中有絮状物残留，该絮状物密度与水相接近，松散沉积在水相底部，轻微扰动后悬浮于水相中，难以上浮或重新下沉。采用溶气气浮除油方案，水相中絮状物得到了有效脱除，最终所得水相清澈透明，无肉眼可见悬浮杂质残留。可见，在第二阶段除油过程中，采用压力溶气气浮技术可有效去除澄清液中残留的絮状悬浮物，与简单的静置澄清相比，能够更加彻底地脱除磷酸溶液中的油类及其衍生的悬浮杂质。

3　结论

对压力溶气气浮除油技术在磷酸体系中应用进行了初步实验探索，研究磷酸浓度、杂质金属离子含量、油含量等因素对气浮过程的影响，对比溶气气浮与静置分离除油技术的区别，主要结论如下：

（1）微纳米气泡在磷酸体系中上浮时间与水体系相比有比较明显地延长，且随着磷酸浓度的升高，气相分相时间进一步延长。为保证磷酸体系中的分相效率，精制磷酸溶液中 $w(H_3PO_4)$ 不宜大于60%；粗磷酸（MER值约0.13）体系中 $w(H_3PO_4)$ 不宜大于40%。

（2）磷酸中铁、铝、镁3种杂质离子含量增加

（下转第 59 页）