

文章编号:1674-2869(2011)03-0012-04

磷石膏制取硫酸铵及其溶析结晶

何东升^{1,2*}, 张泽强¹, 张汉泉¹, 池汝安¹

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以磷石膏为原料, 利用其与碳酸铵的反应, 制备出硫酸铵, 并研究了硫酸铵溶液的结晶方法. 考查了物料比、反应温度、反应时间、搅拌速度和液固比等因素对磷石膏中硫酸钙转化率的影响. 在物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.15, 50 °C, 120 min, 搅拌器转速 100 r/min, 液固比为 5:1 mL/g 时, 磷石膏中硫酸钙转化率可达 98.68%. 以无水乙醇为溶剂, 从硫酸铵溶液中结晶出硫酸铵, 结果表明, 结晶温度和硫酸根离子浓度对结晶率影响显著, 适宜的结晶温度为 25 °C, 硫酸根浓度越高, 结晶率越高.

关键词:磷石膏; 硫酸铵; 溶析结晶

中图分类号: TQ441.11

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.03.004

0 引 言

磷石膏是湿法磷酸的副产物, 每生产 1 吨湿法磷酸(P_2O_5 计), 大约产生 4~5 t 左右的磷石膏^[1-2]. 据相关统计, 2010 年我国副产磷石膏约 5 000 万 t, 磷石膏的累积量超过 2 亿 t. 由于磷石膏含有五氧化二磷、氟及游离酸等有害物质, 如果任意排放会造成环境污染; 设置堆场, 不仅占地多、投资大、堆渣费用高, 而且对堆场的地质条件要求高, 磷石膏长期堆积还会引起地表水及地下水的污染^[3-4]. 在国家节能减排计划中, 磷石膏的综合利用被列为资源化重点工程.

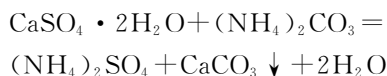
磷石膏的环境污染及其综合利用均是世界性的难题, 目前来说, 世界磷石膏主要以直接排放或堆放为主, 利用率较低. 目前我国磷石膏利用率接近 20%. 磷石膏的综合利用主要有以下几个方面^[5-7]: ①作为土壤改良剂; ②直接作为肥料; ③制化肥; ④作建筑产品原料; ⑤作水泥缓凝剂; ⑥制硫酸联产水泥. 尽管磷石膏的利用途径很多, 但由于受多方面因素的影响, 各种方法未能获得广泛推广和应用. 利用磷石膏制取硫酸铵, 即可以治理磷石膏问题, 还可缓解硫资源紧缺局面, 提高磷石膏利用率. 本文以磷石膏为原料, 制取硫酸铵, 并采用溶析结晶的方法, 从溶液

中结晶分离硫酸铵.

1 实 验

1.1 原 理

磷石膏与碳酸铵反应制取硫酸铵的反应化学方程式如下:



该反应的推动力是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 的溶解度差. 在 25 °C 下, CaCO_3 的溶度积 (2.9×10^{-9}) 比 CaSO_4 的溶度积 (9.1×10^{-6}) 小得多, 后者为前者的约 3 000 倍. 由此可见, 反应生成硫酸铵和碳酸钙的趋势很大, 磷石膏的转化在理论上完全可行. 整个反应过程的速度与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解速度、 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 扩散速度及形成 CaCO_3 晶体速度等有关.

1.2 方 法

将带有搅拌器的间歇反应器置于超级恒温槽水浴中, 在反应器中加入一定量的碳酸铵溶液, 预热到指定温度后, 加入一定量的磷石膏, 搅拌、计时. 当反应到达设定时间时, 将反应物冷却、过滤、洗涤和干燥. 用容量法 (EDTA 络合滴定法) 测定滤液中硫酸根离子浓度, 并计算磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的转化率.

收稿日期: 2010-09-01

基金项目: 湖北省自然科学基金创新团队项目; 国家自然科学基金重点项目 (50834006); 教育部创新团队项目 (IRT0974)

作者简介: 何东升 (1979-), 男, 湖北大悟人, 讲师, 博士. 研究方向: 有色金属矿选矿、资源综合利用. * 通信联系人

1.3 样品

磷石膏样品取自云南某磷肥厂,X—射线衍射分析结果表明,磷石膏样品的主要矿物成份是二水石膏,还有少量石英,CaSO₄·2H₂O 的质量分数为 88.20%。表 1 为磷石膏样品的多元素分析结果。

表 1 磷石膏多元素分析结果

Table 1 Elements analysis of phosphogypsum									
成分	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	结晶水	
w/%	30.40	0.64	18.62	0.09	0.62	0.25	42.45	18.42	

2 结果及讨论

2.1 物料比对转化率的影响

在搅拌器转速为 100 r/min,反应时间为 2 h,反应温度为 40 ℃,液固比为 5:1 mL/g 的试验条件下,考查了碳酸铵与硫酸钙的摩尔比对转化率的影响,试验结果见图 1。

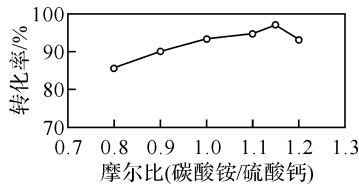


图 1 物料比对转化率的影响

Fig.1 Effects of the mole ratio of (NH₄)₂CO₃ to CaSO₄ on transformation rate

从理论上讲,磷石膏和碳酸铵溶液制取硫酸铵为非均相反应过程。根据非均相反应均相化处理的方法,该反应在等温下的速率方程为 $R = kC_A^m C_B^n$,则反应物的量是影响反应的关键因素^[8]。从图 1 可以看出,随着物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 增加,转化率增加,当物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.15 时,转化率最高,为 97.12%;继续提高物料比,转化率反而略有下降。有研究指出,较高的碳酸铵用量有利于获得易过滤、洗涤的碳酸钙晶体。综合考虑,选取物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.15。

2.2 反应温度对转化率的影响

在搅拌器转速为 100 r/min,反应时间为 2 h,物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.15,液固比为 5:1 mL/g 的试验条件下,考查了反应温度对转化率的影响,试验结果见图 2。

由图 2 可以看出,在常温(25 ℃)下,转化率为 95.84%,随着反应温度升高,转化率小幅度增加,反应温度为 50℃时,转化率达到最高,为 98.68%,温度升高到 60 ℃,转化率开始下降,为 97.87%。一般来说,化学反应的反应速率都会随着反应温度的升高而加快。对于磷石膏与碳酸铵溶液的反

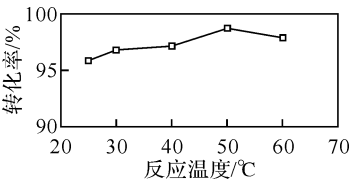


图 2 反应温度对转化率的影响

Fig.2 Effects of reaction temperature on transformation rate
应体系来说,反应温度不仅影响磷石膏中硫酸钙的溶解和扩散速度,而且会影响碳酸铵的分解。在反应温度为 60 ℃时,会提高碳酸铵的分解速度,从而降低了碳酸铵在溶液中的浓度,降低反应速率,导致转化率下降。故适宜的反应温度为 50 ℃。

2.3 反应时间对转化率的影响

在温度为 50 ℃,搅拌器转速为 100 r/min,物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.15,液固比为 5:1 mL/g 的试验条件下,考查了反应时间对转化率的影响,试验结果见图 3。

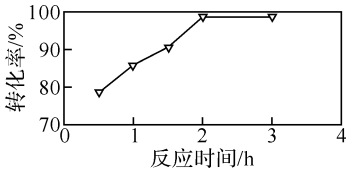


图 3 反应时间对转化率的影响

Fig.3 Effects of reaction time on transformation rate
由图 3 可以看出,反应时间为 0.5 h 时,转化率为 78.58%,随反应时间延长,转化率显著增加,在反应时间为 2 h 时,转化率已达到 98.68%,继续延长反应时间到 3 h,转化率变化不大。前面已经阐述过,该反应的推动力是 CaSO₄ 与 CaCO₃ 的溶解度差,在反应初期,反应受化学反应控制,故而转化率随反应时间增加而显著增加^[9]。到反应后期,化学反应的控制步骤转变为扩散控制。在反应后期,随时间延长,转化率趋于稳定,时间对其影响较小。依据试验结果,适宜的反应时间为 2 h。

2.4 液固比对转化率的影响

在温度为 50 ℃,反应时间为 2 h,搅拌器转速为 100 r/min,物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.15 的试验条件下,考查了液固比对转化率的影响,试验结果见图 4。

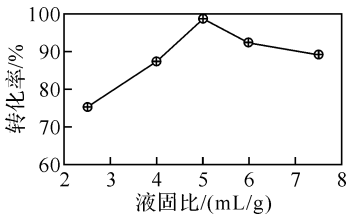


图 4 液固比对转化率的影响

Fig.4 Effects of the ratio of liquid to solid on transformation rate

在试验中,保持碳酸铵的总量不变,液固比的变化反映的是碳酸铵浓度对转化率的影响.在液固比变化的时候,反应料浆的粘度也会发生变化,这会影响反应物在溶液中的溶解和扩散速度.由图 4 可以看出,转化率随液固比的增加先增加后减小,在液固比仅为 2.5:1 mL/g 时,转化率为 75.23%;在液固比为 5:1 mL/g 时,转化率最高,为 98.68%;液固比为 7.5:1 mL/g 时,转化率为 89.24%.液固比由 5:1 mL/g 增加到 7:1 mL/g,转化率下降,原因是碳酸铵在溶液中浓度降低所致.合适的液固比为 5:1 mL/g.

2.5 搅拌速度对转化率的影响

在液固比为 5:1 mL/g,反应时间为 2 h,反应温度为 50 °C,物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.15 的试验条件下,考查了搅拌速度对转化率的影响,试验结果见图 5.

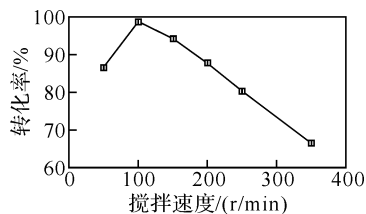


图 5 搅拌速度对转化率的影响

Fig. 5 Effects of stirring speed on transformation rate

搅拌的目的主要是强化混合和传质,改善扩散条件,从而提高反应速率.由图 5 可以看出,搅拌速度由 50 r/min 提高到 100 r/min,转化率由 86.52% 提高到 98.68%.在搅拌速度为 50 r/min 时,搅拌速度过低,不利于传质,故而转化率偏低;搅拌速度提高到 100 r/min 时,传质和扩散条件得到改善,转化率提高.搅拌速度超过 100 r/min 后,随搅拌速度增加,转化率急剧降低,这是由于搅拌过于剧烈,严重影响反应物在相界面接触并发生反应.由此可见,搅拌速度不宜过大也不宜过小,合适的搅拌速度为 100 r/min.

2.6 硫酸铵溶液溶析结晶

工业上多采用蒸发浓缩硫酸铵母液进行结晶.本文尝试了以无水乙醇为溶析剂,采用溶析结晶法从水溶液中分离硫酸铵,为硫酸铵的高效分离提供了新思路.溶析结晶是利用被分离物质与溶剂分子间相互作用力的差异,通过改变溶剂的性质来选择性地溶解一种组分,而使另一组分最大限度地从溶剂中晶析出来的过程^[10].通过试

验考查了一定浓度时乙醇/水质量比对硫酸铵结晶率的影响,结果表明,乙醇/水质量比越高,越有利于硫酸铵结晶.同时,考查了硫酸铵初始浓度和结晶温度对硫酸铵溶析结晶的影响,硫酸铵初始浓度越高,越有利于结晶.硫酸铵结晶率随温度的升高降低,当温度超 40 °C 时,结晶率急剧下降.这可能因为温度升高,硫酸铵的溶解度增大,且酒精挥发加快所致.试验得到的适宜的溶析结晶温度为 25 °C.

3 结 语

a. 针对云南某磷石膏,采用磷石膏与碳酸铵反应制取硫酸铵是可行的.适宜的反应条件为:物料比 $n(\text{CO}_3^{2-})/n(\text{SO}_4^{2-})$ 为 1.15,50 °C,反应时间 2 h,液固比 5:1 mL/g,搅拌速度 100 r/min,在此条件下,磷石膏中硫酸钙转化率达到 98.68%.

b. 以乙醇为溶析剂,采用溶析结晶的方法从硫酸铵溶液中结晶出硫酸铵.乙醇/水质量比、硫酸铵初始浓度以及结晶温度对硫酸铵结晶率均有显著影响.乙醇/水质量比越高、硫酸铵初始浓度越高,越有利于结晶;结晶温度越高,越不利于结晶,适宜的结晶温度为 25 °C.

参考文献:

- [1] 余琼粉,宁平,杨月红.磷石膏的预处理及其资源化途径[J].江西农业学报,2008,20(2):109-111.
- [2] 马林转.循环流化床分解磷石膏及分解气体资源化研究[D].昆明:昆明理工大学,2006.
- [3] 卓蓉晖.磷石膏的特性与开发应用途径[J].山东建材,2005(1):46-49.
- [4] 段庆奎,王立明.闪烧法—磷石膏的无害化处理新工艺[J].宁夏石油化工,2004(3):13-16.
- [5] 郭翠香,石磊,牛冬杰,等.浅谈磷石膏的综合利用[J].中国资源综合利用,2006,24(2):29-32.
- [6] 张茂林,王永秋,刘清理,等.磷石膏转化法制备硫酸铵的工艺研究[J].淮北煤师院学报,2000,2(6):51-53.
- [7] 杨荣华.石膏资源的综合利用现状及发展方向探讨[J].无机盐工业,2008(4):5-7.
- [8] 朱炳辰.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,1998.
- [9] 杨诗敬,张付利,吴志启.利用磷石膏制取硫酸铵[J].河南化工,1997(9):37-38.
- [10] 鲍颖,王永莉,王静康.溶析结晶研究进展[J].化学工业与工程,2004,21(6):438-443.

(NH₄)₂SO₄ production via reaction of (NH₄)₂CO₃
and phosphogypsum

HE Dong-sheng^{1,2}, ZHANG Ze-qiang¹, ZHANG Han-quan¹, CHI Ru-an¹

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of
Science & Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The production of (NH₄)₂SO₄ from phosphogypsum and (NH₄)₂CO₃ has been investigated. The factors affecting the conversion of phosphogypsum to (NH₄)₂SO₄, such as (NH₄)₂CO₃ to phosphogypsum ratio, reaction temperature, reaction time, stripping speed and liquid to solid ratio were studied. The optimum reaction conditions obtained at (NH₄)₂CO₃ to phosphogypsum ratio 1.15, 50 °C, reaction time 120 min, stripping speed 150 r/min and liquid to solid ration 5:1. The maximum conversion of phosphogypsum to (NH₄)₂SO₄ obtained under these conditions was 98.68%. A new crystallization method of (NH₄)₂SO₄ was proposed, and the main factors affecting crystallization rate such as crystallization temperature and concentration of sulfate ion have been investigated. Results indicated that temperature and concentration of sulfate ion have obvious effects on crystallization rate of (NH₄)₂SO₄. Suitable temperature was 25 °C, and the higher the concentration of sulfate ion, the higher the crystallization rate of (NH₄)₂SO₄.

Key words: phosphogypsum; (NH₄)₂SO₄; dilution crystallization

本文编辑: 龚晓宁



(上接第 11 页)

The leaching rule of rare earths in production of phosphoric acid
by dehydrate process with phosphate concentrates bearing rare earths

MEI Yin¹, ZHANG Ze-qiang¹, ZHANG Wen-sheng², WU Qi-hai², WU Jian², CHI Ru-an¹

(1. School of Environmental & Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Jinlin Chemical Co., Ltd., Guiyang 550005, China)

Abstract: In order to ascertain the distribution of rare earths in production of phosphate by dihydrate process, the main participants of this study is Zhijin phosphate concentrates bearing rare earths in Guizhou Province. The production process of dihydrate wet-process phosphoric acid in the laboratory is stimulated and the leaching rules of rare earth are investigated under different conditions. The test results show that when the leaching temperature is 75 °C, the excess coefficient of sulfuric acid is 1.25, liquid to solid ratio 3:1, time consumption is 4 hours, the highest leaching rates of Re₂O₃ is 53.45%. Under the optimum conditions the leaching temperature is 75 °C, the excess coefficient of sulfuric acid 1.25, liquid-to-solid ratio 3:1 and time consumption 4 hours. The leaching rates of P₂O₅ and Re₂O₃ are 96.85% and 52.26%, respectively.

Key words: phosphate concentrates bearing rare earths; leaching rule of rare earth; leaching rates

本文编辑: 龚晓宁