

磷石膏废渣生产硫酸钾新工艺研究

—— I. 磷石膏废渣制备硫酸铵工艺

黄岳元, 赵天成, 张粉艳, 陈启石

(西北大学 化学工程学系, 陕西 西安 710069)

摘要: 研究以磷石膏废渣和碳酸氢铵为原料制备硫酸铵工艺, 用单因素试验法和多因素正交试验法研究了原料配比、反应温度、反应时间及搅拌转速等对原料转化率的影响, 找到了最优工艺条件。在此条件下, 碳酸氢铵转化率可达97%以上, 产品溶液的硫酸铵浓度可达35%以上。

关键词: 磷石膏; 硫酸铵; 制备工艺

中图分类号: TQ441.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274X(2001)04-0315-04

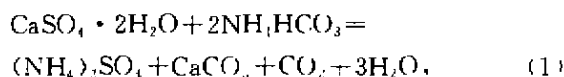
随着农业生产的发展, 优质复合肥料磷铵的产销量近年来增长迅速, 但磷铵生产中产生大量的磷石膏废渣尚无理想处理方法, 绝大部分只能做堆放处理^[1]。磷石膏废渣主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 此外还有一定量的磷、铁、铝等化合物杂质, 呈酸性。生产1 t 磷铵要排出3~4 t 磷石膏。我国现有各类磷酸、磷铵厂100多家, 每年要产生1 000多万 t 磷石膏^[2]。这些废渣不仅占用大量场地, 而且严重污染当地环境和地下水。

硫酸铵是一种性质稳定、肥效高的氮肥。它在工业上也有广泛用途, 如用做多种酶制剂生产中的盐析剂、印染助剂、生产过硫酸铵、双氧水的原料等, 尤其是生产我国市场紧缺化肥硫酸钾的理想原料。传统硫酸铵是以硫酸和合成氨为原料经中和反应制取的, 这种方法成本高、市场竞争力差。有人曾研究开发天然石膏法生产硫酸铵工艺^[3], 即以天然石膏为原料与合成氨和二氧化碳反应得到硫酸铵, 该法存有反应慢、流程长、能耗高等缺点, 应用很少。现在只有极其缺乏硫资源的印度和印度尼西亚等有少数厂家采用该法。笔者根据我国目前化肥行业磷石膏亟待处理, 碳酸氢铵(NH_4HCO_3 , 简称碳铵)生产过剩而硫酸钾极其紧缺的形势, 研究以磷石膏和碳酸氢铵为主要原料生产硫酸铵, 继而生产硫酸钾的新工艺, 取得了良好结果。本文主要探讨硫酸铵制备过程工艺条件。

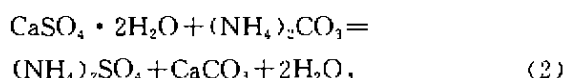
1 试验

1.1 试验方法

以磷石膏和碳酸氢铵为原料制备硫酸铵的反应可用下式表示:



或



反应均为弱吸热反应。由于 CaCO_3 和 CaSO_4 在水中(25℃)的溶度积分别为^[4]

$$L_{\text{CaCO}_3} = 4.8 \times 10^{-9}, L_{\text{CaSO}_4} = 2.5 \times 10^{-5},$$

CaCO_3 的溶度积比 CaSO_4 的要小得多, 所以反应能顺利进行。

试验方法: 密封搅拌反应器(500 mL, 高径比1.2)置于恒温浴槽中, 先向其中加入碳酸氢铵和水制成一定组成的溶液, 再加入计量的磷石膏。启动搅拌机进行反应, 到预定时间后, 停止反应取出料液, 滤去沉淀物, 分析滤液组成, 计算转化率。

1.2 试验原料

磷石膏: 陕西省复合肥料厂副产物, 其典型组成(%): SO_3 45.42, Fe_2O_3 0.29, Al_2O_3 0.10, 水溶 P_2O_5 0.14, 不溶 P_2O_5 0.68。

收稿日期: 2000-11-07

基金项目: 陕西省教委重点科研计划资助项目(EG98LJ) 大学科研基金资助项目(KG97216)

作者简介: 黄岳元(1950-), 男, 江苏常州人, 西北大学副教授, 从事化学工程和工艺方面的研究。

碳酸氢铵:户县氮肥厂产品,含氮 16.84%。

氨水:西安化学试剂厂出品,化学纯。

1.3 分析方法

原料态氨,按 GB3399-83;

产物态氨,按 GB4097.2-83;

SO_4^{2-} ,采用 BaSO_4 质量法。

1.4 试验方案

全部试验分 3 步进行:

第一步,做单因素影响系列实验,分别做了搅拌速度、洗涤、加氨、反应温度、反应时间、硫碳比和氨碳比等单因素实验;

第二步,在单因素试验基础上,做多因素正交试验,初步确定最优工艺条件;

第三步,做一批优化条件验证试验,确定最优工艺条件。

2 试验结果与讨论

磷石膏是反应的主要原料,但它原为废渣,在生产中所占成本费甚微。从经济核算出发,最值得关心的是碳酸氢铵的利用率,它转化为硫酸铵的分率越高、生产成本就越低,故本研究是以碳酸氢铵转化率为指标来评判、调整试验条件的。碳酸氢铵转化率(简称碳铵转化率或转化率)计算如下:

$$\text{碳酸氢铵转化率} = \frac{\text{转化成硫酸铵的碳酸氢铵量}}{\text{原料中碳酸氢铵量}}$$

2.1 单因素试验结果

2.1.1 搅拌转速的影响 由于是液固反应系统,为加快反应,须采用搅拌反应器。该过程中既有原料固相磷石膏溶解,又有产物碳酸钙析出,搅拌速度并不是越快越好。为了考察转速对反应的影响,我们选用玻璃反应器,搅拌浆叶直径与反应器内径比为 0.52,固定其他条件,做多种搅拌速度实验,结果如图 1。试验条件是:原料中硫碳比(CaSO_4 与 CO_2 之摩尔比)取 1.0,反应温度 50 C、反应时间 1.0 h。从图 1 可见:转化率在低速段随转速增加而增大,但在 300r/min 以后转化率已无明显增加。此时,反应器内固体颗粒全部离开底部、呈完全悬浮状态。曾试验过多种尺寸反应器,与图 1 所示是一致的,故实验的搅拌强度控制为使体系呈完全悬浮状态的转速^[5]。

2.1.2 洗涤的影响 工厂副产磷石膏总带少量的可溶性磷化物、油状有机物等,为了确定它们对反应的影响情况,我们设计并做了相同条件下磷石膏洗涤与否对反应影响的系列对比实验,结果如图 2 所

示。实验条件:硫碳比 1.05,反应温度 55 C,原料中加氨与不加氨。实验结果表明:磷石膏先洗涤可使转化率平均提高近 9 个百分点,故实验大部分以洗涤磷石膏为原料。

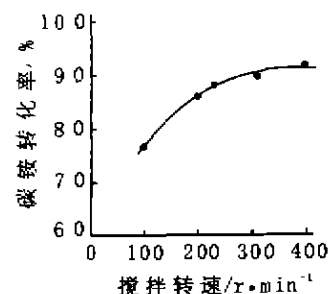
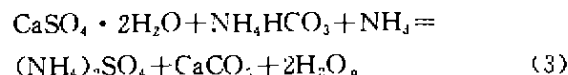


图 1 搅拌转速与转化率关系

Fig. 1 Relationship between conversion and stirring speed

2.1.3 加氨的影响 硫铵生成过程如按式(1)进行,所需原料除磷石膏外,仅需碳铵;如按式(2)进行,实际操作时则还需加氨(实验中加氨水),这样反应过程可用下式表达:



究竟是用纯碳铵还是加用氨水?我们做了对比试验。试验条件同 2.1.2。试验结果也示于图 2。结果表明:原料加氨后溶液 pH 值升高,转化率可平均提高 7.5 个百分点,故进一步的实验研究均采用加氨法。

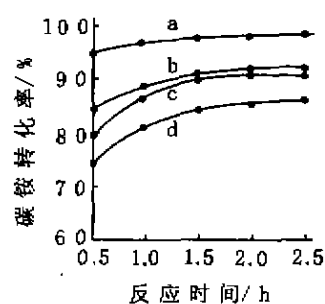


图 2 原料状况与转化率关系

Fig. 2 Relationship between conversion and state of raw material

a-洗涤且加氨;b-不洗但加氨;c-洗不加氨;d-不洗不加氨

2.1.4 反应温度的影响 与其他化学反应一样,温度是影响本反应的重要因素。温度高则反应快,但易造成碳酸氢铵分解、氨挥发损失。为找到适当的温度范围,我们在固定条件:原料硫碳比 1.1,氨碳比 2.0,作用时间 1.0 h,进行了温度对反应影响的系列实验。试验结果如图 3。结果表明:在试验条件下,转化率在 50~65 C 范围相差不大。

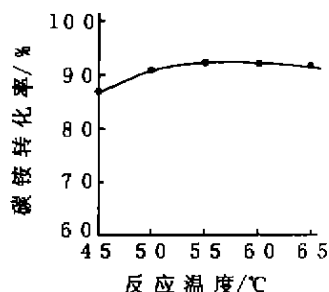


图3 反应温度与转化率关系

Fig. 3 Relationship between conversion and temperature

2.1.5 反应时间的影响 反应时间总是重要因素。我们做了反应时间对转化率影响的系列试验。试验条件:反应温度 50°C,原料配比同 2.1.4。试验结果示于图 4。由图 4 可见,开始随反应时间的延长转化率增加,但在 1.0 h 以后增加不明显。

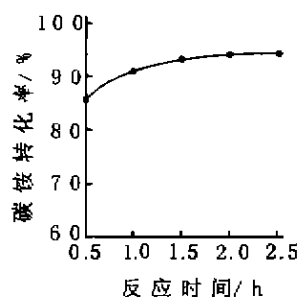


图4 反应时间与转化率关系

Fig. 4 Relationship between conversion and time

2.1.6 氨碳比的影响 氨碳比是原料中 NH_4^+ 与 CO_2 之摩尔比。为了考察氨碳比的影响,我们在固定温度 60°C、反应时间 1.5 h 条件下,做了不同氨碳比试验,结果如图 5 所示。为了取得较高转化率,在配制溶液时应使氨过量,即氨碳比大于 2.0。但是,随着氨碳比增大,氨气分压增高,易造成氨损失,故取值须适宜。

2.1.7 硫碳比的影响 根据质量作用定律,提高原料中的硫碳比有利于提高碳铵转化率,但硫碳比过高,可能会发生有害的副反应。我们在固定条件:氨碳比 2.0,50°C 反应 1.0 h,进行了多种硫碳比的磷石膏转化实验,其结果示于图 6。结果表明:当原料中的硫碳比超过 1.1 后,转化率的增加很少。另外,经 X 衍射分析仪对反应副产物 CaCO_3 滤渣进行分析,发现当硫碳比大于 1.2 后,滤渣中已有少量复盐 $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,这种复盐的生成将降低硫铵的收率,应予以避免。

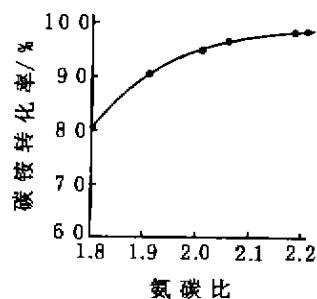
图5 氨碳比($\text{NH}_4^+/\text{CO}_2$)与转化率关系

Fig. 5 Relationship between conversion and $\text{NH}_4^+/\text{CO}_2$

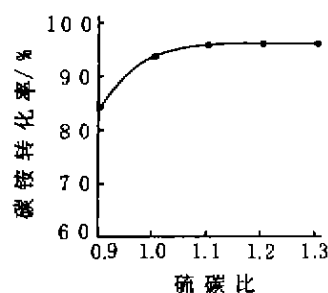
图6 硫碳比($\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_2$)与转化率关系

Fig. 6 Relationship between conversion and $\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_2$

2.2 正交试验条件与结果

为了得到可靠的最优工艺条件,我们在大量单因素试验研究基础上进行了多因素正交设计法试验^[6]。

2.2.1 试验条件 本研究正交设计选择了对反应过程影响大、可调范围相对宽的 4 种工艺条件作为试验因素,每种因素取 3 个水平,具体划分如表 1。

表1 正交试验条件

Tab. 1 The conditions of orthogonal experiment

水平	A 时间/h	B 硫碳比	C 温度/°C	D 氨碳比
1	A1 1.0	B1 1.00	C1 60	D1 2.20
2	A2 1.5	B2 1.05	C2 55	D2 2.12
3	A3 2.0	B3 1.10	C3 65	D3 2.06

2.2.2 试验安排及结果 试验评价指标仍为碳铵转化率,具体试验安排及结果如表 2。

2.2.3 试验结果分析 试验结果分析采用极差分析法,详见表 3。

从表 3 数据可以得出结论,各因素对反应的影响强度顺序为:氨碳比 > 反应温度 > 硫碳比 > 反应时间。各因素最优水平为:氨碳比 2.20,反应温度 55°C,硫碳比 1.05,反应时间 1.0 h。

表 2 试验安排及结果

Tab. 2 Arrangements and results of the experiments

实验号	A	B	C	D	转化率/%
1	A1	B1	C1	D1	97.30
2	A1	B2	C2	D2	97.06
3	A1	B3	C3	D3	92.60
4	A2	B1	C2	D3	94.03
5	A2	B2	C3	D1	95.80
6	A2	B3	C1	D2	95.20
7	A3	B1	C3	D2	91.80
8	A3	A2	C1	D3	93.30
9	A3	B3	C2	D1	97.53

表 3 正交试验极差分析

Tab. 3 Range analysis of the orthogonal experiment

数据处理	A	B	C	D
$\bar{i} = \Sigma(1)$	286.96	283.13	285.80	290.03
$\bar{i} = \Sigma(2)$	285.03	286.16	288.62	284.06
$\bar{i} = \Sigma(3)$	282.63	281.37	280.20	279.93
$I / 3$	95.65	94.38	95.27	96.68
$II / 3$	95.01	95.39	96.21	94.69
$III / 3$	94.21	93.79	93.40	93.31
极 差	1.44	1.60	2.80	3.37

2.3 验证试验结果

为了验证正交试验结论的正确性,我们按正交

参考文献:

- [1] 陈靖宇. 第三届国际磷石膏专题讨论会论文摘译[J]. 磷肥与复肥, 1993, 19(2): 75-77.
- [2] 林 乐. 国内外磷铵发展概况和市场需求展望[J]. 化肥工业, 1998, 25(6): 3-7.
- [3] 布德尼柯夫著. 石膏的研究与应用[M]. 樊发家译. 北京: 中国工业出版社, 1963. 89-96.
- [4] 华南工学院无机化学教研组编. 无机化学, 第 2 版[M]. 北京: 高等教育出版社, 1986. 258.
- [5] 《化学工程手册》编辑委员会. 化学工程手册. 第 5 分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989. 66-68.
- [6] 北京大学概率统计组编. 正交设计[M]. 北京: 人民教育出版社, 1976. 16-24.

(编 辑 姚 远)

A study on the new production process for potassium sulfate from phosphogypsum

I. The preparing process of ammonium sulfate from phosphogypsum

HUANG Yue-yuan, ZHAO Tian-cheng, ZHANG Fen-yan, CHEN Qi-shi

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an, 710069)

Abstract: A preparing process for ammonium sulfate from phosphogypsum wastes and ammonium bicarbon was studied. The effects were also studied about the raw material mole ratio, temperature, time and the stir speed on the conversion of the raw material via individual experiments and orthogonal experiments. Meanwhile, the optimal conditions were found. Under these conditions, the conversion of ammonium bicarbonate and the content of ammonium sulfate in productive solution were more than 97% and 35%.

Key words: phosphogypsum; ammonium sulfate; preparing process

试验确定的各最优水平进行多次试验,结果碳铵转化率均达到 97.5%以上,反应产物液体中硫铵浓度为 35%左右。

3 结 论

1) 磷石膏废渣制取硫酸铵的恰当做法是:先洗涤再反应,反应时液固体系应处完全悬浮状态。其最优工艺条件是:硫碳比 1.05,氨碳比 2.20,反应温度 55℃,反应时间 1.0 h。在此工艺条件下,碳铵转化率达 97%以上,产品溶液中硫铵浓度达 35%。此溶液可直接输入硫酸钾生产系统,也可经蒸发浓缩和结晶为出厂产品。

2) 磷石膏废渣生产硫酸铵工艺不仅环保意义重大、技术可行,而且经济效益显著。按目前市场物价初步估算,如以中和法制造单位质量硫铵的原料成本指数为 1.0,本法为 0.58。如果生产装置建在遍布我国各地的碳铵厂或磷肥厂,其投资和原料成本还可进一步降低。如果制备的硫酸铵溶液再转而生产硫酸钾,则其附带的经济效益更显著。该技术的工业化前景十分良好。