

盐酸法制备磷酸一铵和磷酸二铵

陈芳菲^{1,2}, 杨立新^{1,2}

- (1. 湘潭大学 化学学院, 湖南 湘潭, 411105;
2. 湘潭大学 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室, 湖南 湘潭, 411105)

摘要: 用盐酸浸取含 15.84% P_2O_5 的浏阳贫磷矿制取粗磷酸, 以三聚氰胺为磷酸沉淀剂从中分离磷酸, 研究单因素实验条件下反应温度、搅拌时间、反应物摩尔比以及三聚氰胺加料方式对磷酸沉淀率的影响, 并考察沉淀物中夹带的盐分氯化钙的洗涤情况。研究表明: 在 25~30 °C、三聚氰胺与磷酸摩尔比为 2:1、三聚氰胺分成两份进行两步沉淀、各搅拌 60 min 为三聚氰胺沉淀磷酸的最佳条件, 在此条件下磷酸沉淀率大于 99%; 在磷酸三聚氰胺沉淀中夹带的氯化钙在固液质量比 1:5、温度 40 °C 和搅拌 60 min 下用水反复洗涤 3 次后可被完全去除; 再将净化后的磷酸三聚氰胺与氨水反应, 制得了符合 GB 10205—2001 标准的磷酸一铵和磷酸二铵产品。该工艺路线可行, 反应条件温和, 中间媒质三聚氰胺可循环使用, 以氯化钙副产品替代了磷石膏的产出, 减缓了硫资源的消耗, 避免了硫酸根对三聚氰胺沉淀的影响, 适合于贫磷矿资源的开发。

关键词: 贫磷矿; 盐酸法; 三聚氰胺; 磷酸一铵; 磷酸二铵; 制备工艺

中图分类号: TD985; TQ442.14

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2009)02-0352-05

Preparations of monoammonium phosphate and diammonium phosphate by hydrochloric acid

CHEN Fang-fei^{1,2}, YANG Li-xin^{1,2}

- (1. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;
2. Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The crude phosphoric acid was prepared by the Liuyang poor phosphate ore containing 15.84% P_2O_5 and hydrochloric acid, and the phosphoric acid was separated using trimeric cyanamide as phosphoric acid precipitant. The effects of reaction temperature, stirring time, the mole ratio of reactants and the washing manner of precipitant on the precipitation rate of phosphorus acid and the wash rate of calcium chloride were emphatically researched. The results indicate that the precipitation rate of phosphoric acid is larger than 99% under the conditions of 25–30 °C, the mole ratio of trimeric cyanamide to phosphoric acid 2:1, two-step precipitation by trimeric cyanamide divided into two portions and separately stirring 60 min. The salt component calcium chloride entrained in the precipitation of trimeric cyanamide phosphate can be fully removed in the mass ratio of solid to liquid 1:5, at temperature 40 °C, stirring time 60 min and repeatedly washing three times with water. Then through the purified trimeric cyanamide phosphate reacting with ammonia water, the products of monoammonium phosphate and diammonium phosphate which conform to GB 10205—2001 standard are fabricated. The preparation conditions of the process are gentle, the middle medium trimeric cyanamide can be recycled, the consumption of sulfur resource is slowed down by calcium chloride by-product substituted for the output of phosphogypsum, the influence of sulfate radical on trimeric cyanamide precipitation is avoided, and it is suitable for the development of low-grade phosphate ore resource.

Key words: poor phosphate ore; hydrochloric acid method; trimeric cyanamide; monoammonium phosphate; diammonium phosphate; preparation process

收稿日期: 2008-06-25; 修回日期: 2008-09-25

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ5018)

通信作者: 杨立新(1961-), 男, 湖南澧县人, 教授, 从事资源与环境友好化学研究; 电话: 0732-8292229; E-mail: ylx@xtu.edu.cn

贫磷矿的开发利用一直是磷化工生产中的重要课题^[1]。我国贫磷矿资源十分丰富,但由于 P_2O_5 含量低、酸耗大、所得粗磷酸浓度低和杂质多等缺点导致实际应用有限。湿法磷酸生产是处理磷矿石的有效方法,与热法磷酸相比具有能耗小和生产成本低等优势,但工艺流程长、产品分离提纯技术复杂。湿法磷酸按其用无机酸的不同可分为硫酸法、硝酸法和盐酸法等。硫酸法^[2]是湿法磷酸的主导方法,但产生大量的磷石膏,消耗大量的硫资源,生产1 t磷酸产生4~6 t磷石膏,不符合绿色化学发展要求。硝酸法使用硫酸铵固钙,可获得优质的硝态氮二元复合肥,综合效益好于传统的磷酸二铵,但受硝酸价格等因素影响当前生产中应用不多。而盐酸法^[3-4]可以利用工业副产盐酸,来源广泛,虽然以色列的IMI公司早在20世纪60年代初就已将盐酸法工业化制备磷酸,但该工艺采用二异丙基醚^[5]等为萃取剂,盐酸与磷酸的分离不完全,需通过蒸发进一步去除,设备材质要求高。

磷酸一铵和磷酸二铵是磷的第一大化工产品。从硫酸法湿法磷酸为原料,以三聚氰胺为反应媒质生产磷酸盐的研究国内外已有部分文献报道^[6-8],但还未见盐酸法与三聚氰胺结合的工艺技术路线研究。本文作者通过用盐酸浸取贫磷矿制备湿法磷酸,研究三聚氰胺沉淀剂分离湿法磷酸生产磷酸一铵和磷酸二铵的工艺路线。系统研究中间产物磷酸三聚氰胺的沉淀和洗涤条件,避免了硫酸根的共沉淀,对贫磷矿资源的利用和产品开发^[9]具有重要意义。

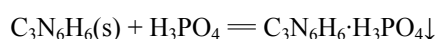
1 实验

1.1 原料和仪器

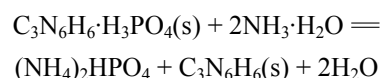
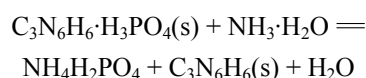
原料有:浏阳贫磷矿,盐酸(AR),三聚氰胺(AR),氨水(AR)。仪器有:粉碎机, JJ-1 精密增力电动搅拌器, DF-101S 集热式恒温加热水浴锅, SHB-III 循环水式多用真空泵, 101-1A 型电热鼓风干燥箱, AB204-N 梅特勒-托利多电子分析天平。

1.2 实验原理及工艺流程

三聚氰胺又称蜜胺,学名为2,4,6-三氨基均三嗪,结构稳定,六元环上存在离域大 π 键, N 原子上的电子云密度较低,孤原子对呈现弱碱性, $pK_{b1} = 9.0$ 。它能与磷酸发生固液界面沉淀反应,生成难溶的磷酸三聚氰胺沉淀,反应方程式为:



生成的磷酸三聚氰胺沉淀经洗涤后再进一步与氨水反应分别生成磷酸一铵、磷酸二铵和三聚氰胺不溶物,反应式如下:



25 °C时三聚氰胺在100 g水中的溶解度为0.4 g^[10],它与磷酸生成的盐的溶解度更小,这有利于磷酸三聚氰胺沉淀的生成。三聚氰胺与粗磷酸反应时,磷酸中的金属离子不会与三聚氰胺发生反应。当有盐酸存在时,三聚氰胺优先与磷酸作用生成沉淀,而不会与盐酸首先生成可溶性的盐酸三聚氰胺。但采用盐酸法制得的粗磷酸中含有大量的氯化钙,磷酸三聚氰胺沉淀时氯化钙会被包裹夹带到沉淀中,因此,该沉淀需要经过反复洗涤、过滤除去可溶性盐,从而实现粗磷酸中的磷酸与氯化钙的分离。从贫磷矿盐酸法制备磷酸一铵和磷酸二铵的工艺流程如图1所示。

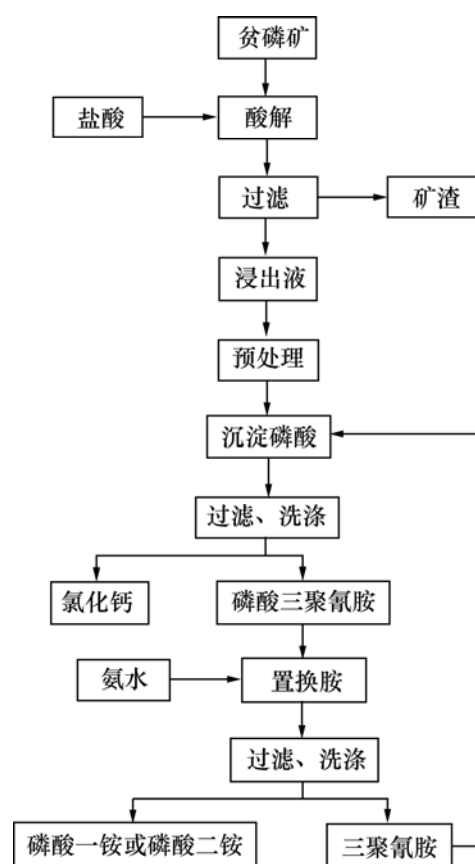


图1 盐酸法制备磷酸一铵和磷酸二铵的工艺流程图

Fig.1 Process flowchart of monoammonium phosphate and diammonium phosphate prepared by hydrochloric acid

1.3 粗磷酸的制备

称取一定量的磷矿粉(粒径 $>76\ \mu\text{m}$), 以其中的氧化钙含量计算盐酸的理论用量。取超过理论用量 5% 的盐酸($V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$), 在 $75\ ^\circ\text{C}$ 下与磷矿粉一起搅拌、反应 3 h 后真空抽滤, 滤液为浅黄色的粗磷酸溶液, 密度为 $1.295\ 9\ \text{g/mL}$ 。然后, 分别用活性炭、 Na_2CO_3 和磷酸三丁酯分步去除溶液中的有机质、 F^- 和 Fe^{3+} , 得到预处理后主要含有氯化钙和磷酸的混合液。磷矿粉的组成和酸浸液中各主要成分的含量如表 1 所示。

表 1 浏阳贫磷矿的组成和制得的粗磷酸组分含量

	w/%					
	P_2O_5	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	F^-
贫磷矿	15.84	21.36	40.54	4.21	7.37	1.20
粗磷酸	6.91	10.98	0.53	1.09	0.95	0.54

1.4 粗磷酸的沉淀

将不同量的三聚氰胺加到预处理后的粗磷酸中, 在 $10\sim 90\ ^\circ\text{C}$ 快速搅拌 $20\sim 110\ \text{min}$, 反应生成磷酸三聚氰胺沉淀, 经过滤、反复洗涤和干燥后得到样品。

1.5 磷酸三聚氰胺的氨化反应

将磷酸三聚氰胺样品在搅拌条件下与确定量的浓氨水在室温下反应 $20\ \text{min}$ 。然后真空抽滤, 滤饼三聚氰胺经洗涤、干燥后循环使用。对滤液进行浓缩结晶、抽滤和干燥后, 制得磷酸一铵和磷酸二铵产品。

1.6 分析方法

样品中的 P_2O_5 , CaO, SiO_2 和 F^- 含量分别用磷钼酸铵容量法、高锰酸钾间接法、氟硅酸钾容量法和氟离子选择电极法测定^[11], 产品中的总氮含量用蒸馏后滴定法测定^[12]。

2 结果与讨论

2.1 反应物摩尔比对磷酸沉淀率的影响

考察三聚氰胺与磷酸的摩尔比对粗磷酸中磷酸沉淀率的影响, 在 $25\ ^\circ\text{C}$ 恒温快速搅拌 $60\ \text{min}$, 实验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着三聚氰胺与磷酸摩尔比的增加, 粗酸中磷酸的沉淀率显著增加。当摩尔比等于 1.0 时, 磷酸的沉淀率为 55.71% , 这是因为该沉淀反应属于固液界面反应, 只有固体表面的三聚氰胺才能与溶液中的磷酸直接接触, 并生成难溶物

覆盖在固体表面上, 阻止了反应的进一步进行。当摩尔比等于 2.0 时, 其磷酸的沉淀率达到 98.27% , 溶液中绝大部分磷酸已经被三聚氰胺沉淀出来, 因此, 本实验选用摩尔比等于 2.0 为最佳磷酸沉淀条件。

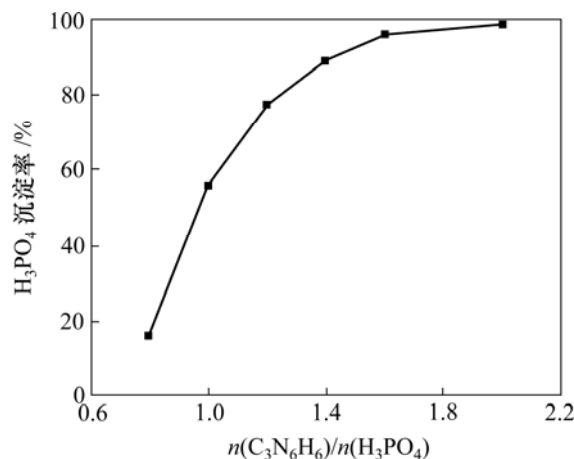


图 2 反应物摩尔比对磷酸沉淀率的影响

Fig.2 Effect of mole ratio of reactants on precipitation rate of phosphoric acid

2.2 反应温度对磷酸沉淀率的影响

在三聚氰胺和磷酸的摩尔比为 1:1 时, 将三聚氰胺粉末直接加到粗磷酸溶液中, 在 $10\sim 90\ ^\circ\text{C}$ 恒温快速搅拌 $60\ \text{min}$, 反应温度对磷酸沉淀率的影响如图 3 所示。在 $25\ ^\circ\text{C}$ 时, 磷酸的沉淀率呈现出最大值, 当温度低于 $20\ ^\circ\text{C}$ 时, 反应速率明显变慢, 而在温度较高时, 随着温度的升高磷酸的沉淀率反而下降, 这是磷酸三聚氰胺的溶解度变大所致。将生成的沉淀趁热过滤, 烧杯中的滤液冷却后又有白色晶状沉淀析出。经综合考虑, 三聚氰胺沉淀磷酸时应选用温度 $25\sim 30\ ^\circ\text{C}$ 为宜。

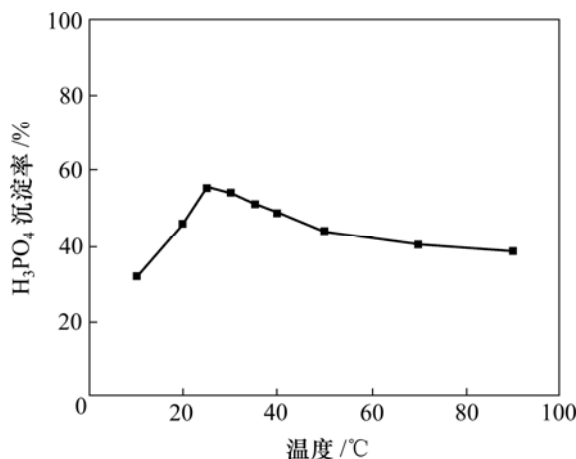


图 3 反应温度对磷酸沉淀率的影响

Fig.3 Effect of reaction temperature on precipitation rate of phosphoric acid

2.3 反应时间对磷酸沉淀率的影响

在温度为 25 °C, 三聚氰胺和磷酸的摩尔比为 1:1 时, 反应时间对磷酸沉淀率的影响如图 4 所示。由图 4 可见, 随着反应时间的增大, 磷酸的沉淀率提高。但当反应时间超过 60 min 时, 磷酸的沉淀率增加不大, 曲线变化趋于平缓。为了保证粗磷酸中磷酸的沉淀率大于 55%, 使液固界面的沉淀反应尽量充分, 其反应时间宜控制在 60~80 min。

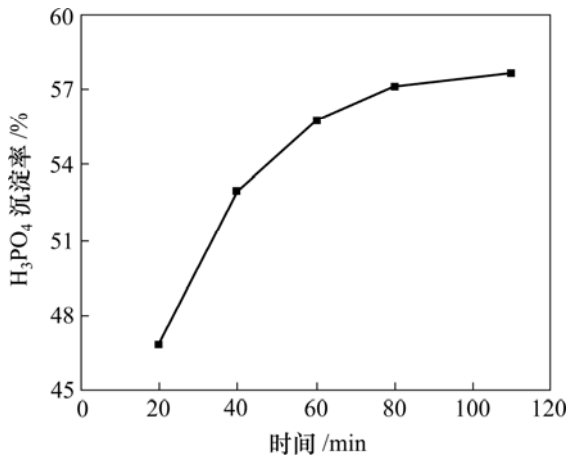


图 4 反应时间对磷酸沉淀率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on precipitation rate of phosphoric acid

2.4 三聚氰胺加料方式对磷酸沉淀率的影响

在各摩尔比下将确定量的三聚氰胺按质量分成 2 等份, 先把其中一份加入粗磷酸溶液中, 在 25 °C 恒温快速搅拌 60 min 后把固液混合物过滤。在获得的滤液中再加入第 2 份三聚氰胺粉末, 在同样条件下进行第 2 次磷酸沉淀反应, 接着把溶液中的固体过滤分离, 对其滤液中的剩余磷酸含量进行分析, 结果如表 2 所示。从表 2 可知, 在三聚氰胺总量相同的情况下, 二次沉

表 2 三聚氰胺加料方式对磷酸沉淀率的影响

Table 2 Effect of charging manner of trimeric cyanamide on precipitation rate of phosphoric acid

$n(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)/n(\text{H}_3\text{PO}_4)$	H ₃ PO ₄ 沉淀率/%	
	一次加料	二次加料
0.8:1.0	16.35	45.54
1.0:1.0	56.34	68.82
1.2:1.0	77.29	84.49
1.4:1.0	88.63	93.86
1.6:1.0	95.82	97.08
2.0:1.0	98.27	99.84

淀比一次沉淀使磷酸沉淀效率明显提高, 特别是在三聚氰胺与磷酸摩尔比不大的情况下, 对磷酸沉淀率的影响更加明显。在三聚氰胺与磷酸的摩尔比等于 0.8:1 时, 磷酸的一次沉淀率为 16.35%, 而分为二次沉淀的沉淀率达到 45.54%。在三聚氰胺与磷酸的摩尔比等于 2:1 时, 磷酸的二次沉淀率达到 99.84%, 此时, 溶液中几乎所有的 H₃PO₄ 都已转化成磷酸三聚氰胺盐析出。因此, 磷酸沉淀方式采用 2 次加料形式进行。

2.5 磷酸三聚氰胺沉淀的洗涤

在盐酸法酸解贫磷矿所得酸解液中, 氯化钙是其中的最大共存产物, 浓度达到 2.75 mol/L。在三聚氰胺沉淀磷酸的同时, 会有相当量的氯化钙被夹带包裹其中, 因此, 必须对磷酸三聚氰胺沉淀进行反复洗涤。实验结果表明, 温度提高有利于氯化钙的洗出, 对在三聚氰胺与磷酸摩尔比 1:1, 温度为 25 °C 和搅拌 60 min 后的沉淀样品, 按固液质量比 1:5、搅拌 30 min 条件下进行洗涤, 结果如图 5 所示。可见, 20 °C 时氯化钙的一次洗涤率为 54.68%, 70 °C 时的一次洗涤率为 85.54%, 考虑到温度太高三聚氰胺会发生水解, 且磷酸盐的溶解度也相应增大, 洗涤沉淀的温度选择 40 °C 为宜。对三聚氰胺与磷酸摩尔比 2:1、分 2 次加入于 25 °C 和搅拌 60 min 沉淀的混合样品, 在相同固液质量比、温度为 40 °C 和搅拌 30 min, 用水连续洗涤 3 次, 其氯化钙的洗出率分别为 70.34%, 70.05% 和 67.68%。在同样条件下改变搅拌时间为 60 min, 用水连续洗涤 3 次的氯化钙洗出率分别为 84.53%, 82.62% 和 87.75%, 此时, 氯化钙的总洗涤率达到 99.67%, 已实现磷酸三聚氰胺与氯化钙的彻底分离。对磷酸三聚氰胺沉淀的母液和洗涤液进行处理, 经浓缩、结晶和干燥后制得副产品氯化钙。

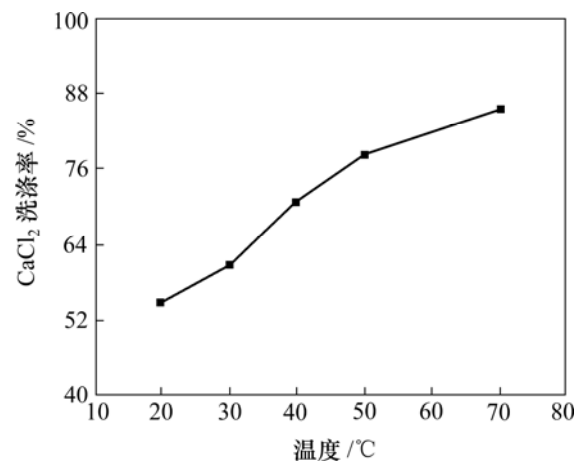


图 5 温度对沉淀中氯化钙洗涤率的影响

Fig.5 Effect of temperature on wash rate of calcium chloride in precipitation

2.6 氨化反应及磷铵产品的制备

向磷酸三聚氰胺中分别加入浓氨水, 在室温下快速搅拌 20 min, 过滤, 滤饼三聚氰胺经洗涤后循环使用, 固体沉淀剂的回收率为 96%。滤液则加热浓缩, 然后, 冷却、结晶, 分别制得磷酸一铵和磷酸二铵固体产品, 其质量均达到 GB 10205—2001 标准中料浆法一等品以上要求。

3 结 论

a. 通过用贫磷矿和盐酸反应制得的粗磷酸再与三聚氰胺的液固沉淀反应, 制得难溶性磷酸三聚氰胺中间产物, 与可溶性的氯化钙副产物分离, 然后, 与氨水反应的工艺过程, 制备了产品质量符合国家标准的磷酸一铵和磷酸二铵产品。

b. 在 25~30 °C, 按三聚氰胺对磷酸摩尔比为 2:1、并将三聚氰胺分成 2 份两步沉淀、搅拌 60 min 的条件下, 粗磷酸的分离率大于 99%, 沉淀中夹带的氯化钙在固液质量比为 1:5 和温度为 40 °C 时, 可以通过 3 次洗涤与磷酸三聚氰胺完全分离。

c. 该工艺过程对磷矿石的品位要求不高, 反应条件温和, 能耗低, 固液分离顺利, 中间媒质三聚氰胺可循环使用, 适合于贫磷矿资源的开发利用, 可同时生产氯化钙副产品, 不会产生大量的磷石膏, 减缓了硫资源的消耗。

参考文献:

- [1] 刘代俊, 蒋绍志, 罗洪波, 等. 中国磷矿资源贫化危机与挑战[J]. 无机盐工业, 2005, 37(5): 1-4.
LIU Dai-jun, JIANG Shao-zhi, LUO Hong-bo, et al. The challenge for crisis of phosphate rock deficiency and dilution in China[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(5): 1-4.
- [2] 黄文雄, 郭国清. 一种二水法湿法磷酸生产工艺方法: 中国, 01138286.4[P]. 2004-09-01.
HUANG Wen-xiong, GUO Guo-qing. A production technique of wet-process phosphoric acid by dihydrate process: China, 01138286.4[P]. 2004-09-01.
- [3] 金示威, 欧阳贻德, 包传平, 等. 磷酸生产技术及其发展方向[J]. 化工时刊, 2003, 17(2): 18-20.
JIN Shi-wei, OUYANG Yi-de, BAO Chuan-ping, et al. Production of phosphoric acid and its development direction[J]. Chemical Industry Times, 2003, 17(2): 18-20.
- [4] 龚家竹. 一种用盐酸制取萃取磷酸的方法: 中国, 94111777.4 [P]. 1999-05-05.
GONG Jia-zhu. A method for preparation of phosphoric acid with hydrochloric acid: China, 94111777.4[P]. 1999-05-05.
- [5] Hanna A A, Youssef N S, Ali A F. Purification of wet-process phosphoric acid by solvent extraction[J]. Egyptian Journal of Chemistry, 1995, 38(3): 311-317.
- [6] 赵声兰, 党洁修, 牛存镇, 等. 循环法由湿法酸生产纯净磷酸盐净化效果研究[J]. 无机盐工业, 1999, 31(2): 18-20.
ZHAO Sheng-lan, DANG Jie-xiu, NIU Cun-zhen, et al. Purification in producing pure potassium dihydrogen phosphate from wet-process phosphoric acid by circulation method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1999, 31(2): 18-20.
- [7] 张凌之, 党洁修. 反应媒循环法从湿法磷酸制饲料磷酸二铵的实验研究[J]. 四川联合大学学报: 工程科学版, 1997, 1(1): 57-62, 69.
ZHANG Ling-zhi, DANG Jie-xiu. The experimental study of producing feed diammonium phosphate from wet-process phosphoric acid with medium recycle[J]. Journal of Sichuan Union University: Engineering Science, 1997, 1(1): 57-62, 69.
- [8] Sheridan R C, McCullough J F. Manufacture of purified diammonium phosphate: United States, 4239739[P]. 1980-12-16.
- [9] 郑雅杰, 龚竹青, 张钦发, 等. 用新型絮凝剂聚磷硫酸铁处理城市生活废水[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2002, 33(2): 141-144.
ZHENG Ya-jie, GONG Zhu-qing, ZHANG Qin-fa, et al. Treating municipal living sewage with new type coagulant PPFS[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2002, 33(2): 141-144.
- [10] Chapman R P, Averell P R, Harris R R. Solubility of melamine in water[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1943, 35(2): 137-138.
- [11] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析[M]. 第一分册(3版). 北京: 地质出版社, 1991: 150-185.
The Writing Group of Analysis of Rock Minerals. Analysis of Rock Minerals[M]. First Fascicule (3rd Ed.). Beijing: The Geological Publishing House, 1991: 150-185.
- [12] GB/T 10209. 1—2001, 磷酸一铵、磷酸二铵中总氮含量测定(蒸馏后滴定法)[S].
GB/T 10209. 1—2001, Determination of total nitrogen content for monoammonium phosphate and diammonium phosphate (Titrimetric method after distillation)[S].