

文章编号:1674-2869(2013)04-0007-04

# 磷石膏制备硫酸铵的工艺

潘志权<sup>1</sup>, 余 露, 张汉平, 周 红, 吴汉军, 张华丽

(武汉工程大学化工与制药工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为了降低磷石膏生产造成的环境污染及资源浪费,利用磷石膏与氨水、二氧化碳的反应,制备出硫酸铵.用单因素试验法研究了氨碳摩尔比、液固摩尔比、反应时间、加入批次 4 个因素对磷石膏中硫酸钙转化率的影响,并得到了优化工艺参数.在室温条件下(25 ℃),工艺条件是氨碳摩尔比为 1.15:1,反应时间为 1.5 h,液固摩尔比为 2.5:1,加入批次为 3 次.结果表明,在优化工艺条件下磷石膏中硫酸钙最大转化率可达到 99.08%,硫酸铵中氮质量含量(干基)可达到国家标准一等品指标,游离酸(硫酸)可达合格品指标.用磷石膏生产硫酸铵,不仅解决了磷石膏堆放造成的环境问题,同时也实现了硫资源的循环利用,具有潜在的社会效益和经济效益.

**关键词:**磷石膏;硫酸铵;转化率

**中图分类号:** TQ441.11

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.002

## 0 引 言

磷石膏是磷酸、磷铵工业产生的酸性废渣,是一种既污染地下水,又占用大量土地资源的固体废弃物<sup>[1]</sup>.磷石膏的主要成分是二水硫酸钙,另外还含有未洗涤干净的磷酸、磷酸铁、磷酸铝、氟硅酸盐、氟化钙、酸不溶物、有机质等.据统计每生产 1 t 产品湿法磷酸(以  $P_2O_5$  计),将产生 4 t 多磷石膏<sup>[2]</sup>.随着湿法磷酸工业的发展,全世界磷石膏的年排放量接近 3 亿吨,我国磷石膏的年排放量也超过 2 200 万吨<sup>[3]</sup>.磷石膏综合利用的成效对实现磷化学工业可持续发展具有重要的战略意义.

不少国家在磷石膏资源的开发利用方面都进行了大量工作,而以磷石膏转化制备硫酸铵的研究最多<sup>[4-5]</sup>.用  $NH_3$ 、 $CO_2$  和磷石膏反应制硫酸铵是利用磷石膏的有效途径,不仅解决了环境污染问题,还使硫资源获得二次利用.其利用了碳酸钙在氨溶液中的溶解度比硫酸钙小很多,硫酸钙很容易转化为碳酸钙沉淀,溶液转化为硫酸铵溶液的原理<sup>[6]</sup>.硫酸铵含氮质量分数为 21%,其性质稳定,作为化肥其氮的利用率高,还含有作物所需的硫元素,因此大量用于制造复合肥料<sup>[7]</sup>.硫酸铵在工业上也有着广泛的用途<sup>[8]</sup>,如生产

过硫酸铵、助染剂、防火剂等.随着我国工农业的迅速发展,硫酸铵的市场需求量在逐年增加<sup>[9]</sup>.而碳酸钾是一种重要的无机化工产品,轻质碳酸钾是一种广泛应用于塑料、橡胶、轮胎、纸张、牙膏、医药等行业的重要无机填料,具有较高的附加值<sup>[10-11]</sup>.因此,轻质碳酸钾的研制、开发受到国内外的关注<sup>[12]</sup>.

为了实现磷石膏中硫酸钙的再资源化,本实验提出了磷石膏综合利用新工艺<sup>[13]</sup>.与其他工艺所不同的地方是并未使用碳酸铵或者碳酸氢铵为原料,直接采用氨水和  $CO_2$ ,一方面提高了反应的转化率,另一方面简化了工艺流程,提高了经济效益.以磷石膏、二氧化碳和氨水为原料制备硫酸铵以及轻质碳酸钾,使磷石膏得到较好的处理和利用.制备的硫酸铵可以和工艺中磷酸二氢钙来生产磷酸一铵,使得资源循环利用,同时避免再次废弃后污染环境.本研究主要探讨硫酸铵制备过程的工艺条件.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

磷石膏钙渣,其主要组成见表 1; $CO_2$ 、氨水均为化学纯.

表 1 磷石膏多元素分析结果

Table 1 Elements analysis of phosphogypsum

化学成分	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$P_2O_5$	$SiO_2$	$MgCO_3$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	其他
质量分数/%	89.58	0.84	5.37	1.33	0.88	0.84	1.16

收稿日期:2013-01-21

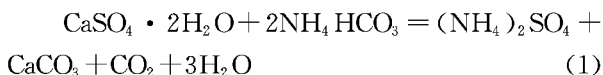
基金项目:国家科技支撑计划项目(2007BAB08B08)

作者简介:潘志权(1958-),男,湖北孝感人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:功能配合物,选矿药剂.

1 L 三口烧瓶;电动搅拌器;恒温集热式磁力搅拌器;LZB-6 玻璃转子流量计;101-1 型电热鼓风恒温干燥箱;SHZ-D 型循环水多用真空泵;BrukerD8 ADVANCE 型 X 射线衍射(XRD)。

## 1.2 反应原理

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:



由于  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  在水中(25 °C)的溶度积<sup>[14]</sup>分别为  $L_{\text{CaCO}_3} = 4.8 \times 10^{-9}$ ,  $L_{\text{CaSO}_4} = 2.5 \times 10^{-5}$ , 该反应的平衡常数等于两种物质的溶度积之比,在 25 °C 下,  $K = 4\,820$ <sup>[15]</sup>, 所以反应能顺利进行。

## 1.3 实验流程图

通过试验研究结果,确定了工艺流程如图 1。

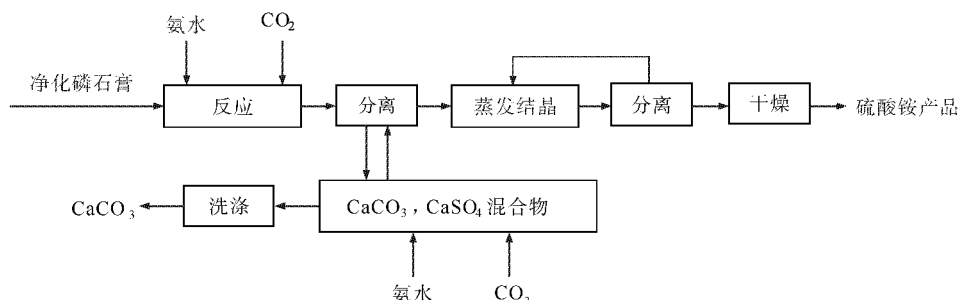


图 1 工艺流程简图

Fig. 1 Process flow diagram

## 1.4 分析方法

原料、溶液成分和产品的分析按国家标准进行; $\text{Ca}^{2+}$  采用 EDTA 法; $\text{SO}_4^{2-}$  采用硫酸钡法。考虑到反应物和产物为  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$  的混合物,根据 GB19281-2003《超微细碳酸钙》<sup>[16]</sup> 测定反应前后固体物质中  $\text{CaCO}_3$  的质量,以间接表示脱硫石膏中  $\text{CaSO}_4$  的转化率。

## 2 结果与分析

通过试验,对影响反应的原料配比、反应时间等工艺参数进行了一系列研究,旨在提高原料的转化率和产品硫酸铵和碳酸钙的产量和质量。原料磷石膏含有多种无机杂质和少量的有机杂质,酸性较大,需进行漂洗除杂,使游离的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  尽量除去,同时尽可能除去少量细粒悬浮物和部分其它杂质。

### 2.1 氨碳摩尔比对转化率的影响

氨碳摩尔比是原料中  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{CO}_2$  之物质的量比。为了考察氨碳比的影响,在室温下反应时间 1.5 h、分 3 次加入氨水、液固摩尔比为 2.5 : 1 条件下,做了不同氨碳摩尔比试验,结果如图 2 所示。过量的氨对转化率当然有贡献,但从经济角度考虑,磷石膏作为工业废物成本费用甚微,而提高氨的利用率更为重要,氨越多的转化为硫酸铵,生产成本也就越低。生产系统氨过量太多,会加重循环系统的负担且可能降低氨利用率,因此应将氨

碳摩尔比控制在 1.15 以下为宜。

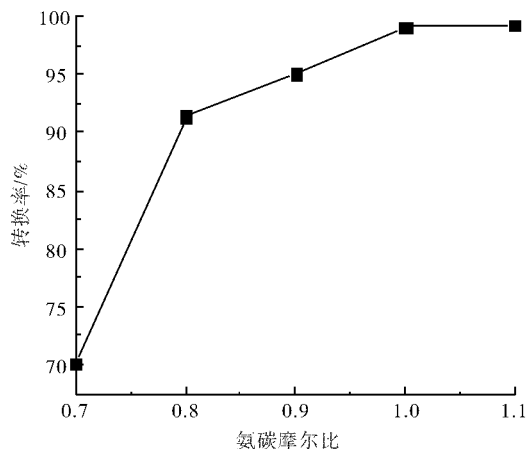


图 2 氨碳摩尔比对转化率的影响

Fig. 2 Effects of  $\text{NH}_4^+/\text{CO}_2$  on transformation rate

### 2.2 液固摩尔比对转化率的影响

在温度为室温,反应时间为 1.5 h、物料比  $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{CO}_2)$  为 1.15、分 3 次加入氨水的试验条件下,考查了液固摩尔比对转化率的影响,试验结果见图 3。

在试验中,液固摩尔比的变化反映的是碳酸根浓度对转化率的影响。在液固摩尔比变化的时候,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 3 可知,转化率随液固摩尔比的增加而增加,在液固摩尔比仅为 1.0 : 1 时,转化率为 89.83 %;在液固摩尔比为 3.0 : 1 时,转化率最高,为 99.41 %。虽然随

着液固摩尔比的增大,转化率不断增大,但是硫酸铵的浓度就越大,会增加经济成本,因此选择合适的液固摩尔比为 2.5 : 1.

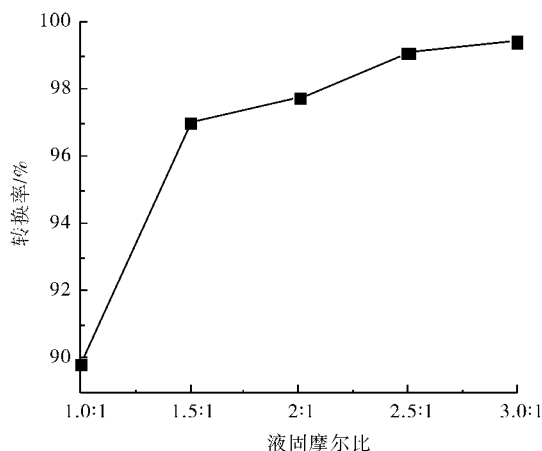


图3 液固比对转化率的影响

Fig. 3 Effects of the ratio of liquid to solid on transformation rate

### 2.3 反应时间对转化率的影响

在反应温度为室温,物料比  $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{CO}_2)$  为 1.15、分3次加入氨水、液固摩尔比为 2.5 : 1 的条件下,反应时间对  $\text{CaSO}_4$  转化率的影响见图4。前面反应原理提及过,受到  $\text{CaSO}_4$  与  $\text{CaCO}_3$  的溶解度差的推动,反应初期  $\text{CaSO}_4$  转化率随反应时间增加而显著增加<sup>[17]</sup>;反应 1.5 h 后,转化率增加幅度不大,时间对其影响变小了。这说明反应 1.5 h 后,反应基本完成,故本实验适宜的反应时间为 1.5 h。

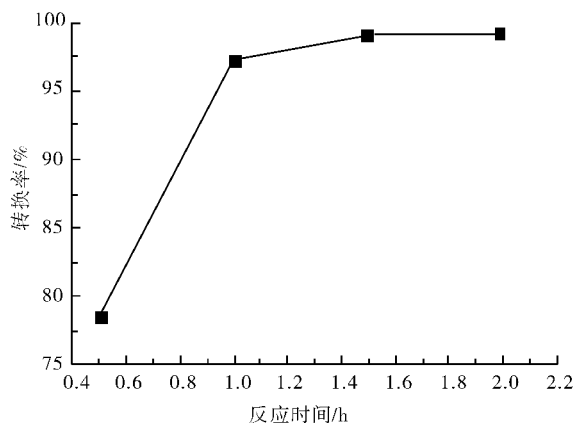


图4 反应时间对转化率的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on transformation rate

### 2.4 加入批次对转化率的影响

在反应温度为室温,物料比  $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{CO}_2)$  为 1.15、液固摩尔比为 2.5 : 1 的条件下,反应 1.5 h 后,氨水加入次数对  $\text{CaSO}_4$  转化率的影响见图5。反应体系气-液-固三相接触方式、接触时间对过程有明显影响<sup>[18]</sup>,说明石膏氨水悬浮液与  $\text{CO}_2$  的气液传质问题对过程的影响很大,

很可能是控制性因素。氨水一次性加入到分两次加入,磷石膏的转换率快速增加,但是从三次增加到四次时,转换率几乎无变化,因此选择三次加入即可。

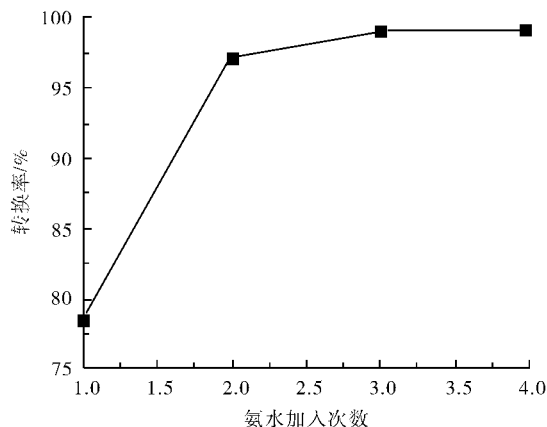


图5 氨水加入次数对转化率的影响

Fig. 5 Effects of ammonia adding number on transformation rate

## 3 结 语

a. 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:反应温度为室温、物料比  $n(\text{NH}_4^+)/n(\text{CO}_2)$  为 1.15,液固摩尔比为 2.5 : 1 的条件下,氨水分三次加入,反应时间为 1.5 h。在此工艺条件下,硫酸钙的转化率达到 99.08 %,硫酸铵溶液可直接输入至其余工艺段与磷酸二氢钙制备磷酸一铵,也可经蒸发浓缩和结晶成为出厂产品。硫酸铵中 N 质量含量(干基)可达到国家标准一等品指标<sup>[19]</sup>,游离酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 可达合格品指标。

b. 磷石膏生产硫酸铵工艺流程简单,减少了制备碳酸铵/碳酸氢铵的工艺段。磷石膏的任意排放,不仅占用大量土地,污染环境,而且会给生态带来危害。对此国际上已提出要解决磷石膏排放所引起的公害问题。不仅环保意义重大、技术可行,而且会产生一定的经济效益。本工艺以生产 1 t 硫酸铵计算,生产费用估算如下:磷石膏为 1.7 t, 单价 8 元/吨,金额 14 元;二氧化碳为 1.48 t, 单价 460 元/吨,金额 680 元;氨水 0.7 t, 单价 380 元/吨, 金额 266 元;水、汽、电为 100 元,合计成本 1 120 元。产品  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  价格如为 1 250 元/吨,生产 1 t  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的毛利润为 190 元。

## 致谢

感谢国家科技部的资助。

## 参考文献:

- [1] 席美云. 磷石膏的综合利用[J]. 环境科学与技术, 2001(3):10-13.
- [2] 胡振玉, 王健, 张先, 等. 磷石膏的综合利用[J]. 中国矿山工程, 2004, 36(3):41-44.
- [3] 杨启山, 杜凤毅, 高丽娟, 等. 浅析磷石膏综合利用与提取稀土[J]. 稀土, 2007, 28(1):99-101.
- [4] 鲁厚芳, 钟本和, 梁斌, 等.  $P_2O_5$  含量对石膏碳铵转化过程的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2001, 17(2):185-188.
- [5] 黄颂安, 许振良, 汪瑾, 等. 石膏与碳铵母液制取硫酸铵的工艺研究[J]. 化肥工业, 1990, 17(5):3-5.
- [6] 郑苏云, 陈通, 郑林树. 磷石膏综合利用的现状和研究进展[J]. 化工生产与技术, 2003, 10(4):33-35.
- [7] 鲍碧娟. 磷石膏是一种良好的硫肥[J]. 磷肥与复肥, 1998(3):65-66.
- [8] Tzouvalas G, Rantis G, Tsimas S. Alternative calcium sulfate bearing materials as cement retarders; Part II. FGD gypsum [J]. Cement Concrete Res, 2004, 34: 2119-2125.
- [9] 曾宪坤. 中国硫肥发展前景展望[J]. 磷肥与复肥, 2003, 18(4):5-7.
- [10] 韩秀山. 我国轻质碳酸钙的生产应用与市场现状[J]. 化工科技市场, 2004, 7(3):31-33.
- [11] 胡庆福, 宋丽英, 胡晓湘. 提高轻质碳酸钙产品质量的几点建议[J]. 化工矿物与加工, 2003, 32(3):5-9.
- [12] 胡治流, 潘利文, 马少健. 超细重、轻质碳酸钙的生产及应用现状[J]. 有色矿冶, 2005, 21:100-104.
- [13] 田立楠. 磷石膏综合利用[J]. 化工进展, 2002, 21(1):56-59.
- [14] 华南工学院无机化学教研组. 无机化学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1986:258.
- [15] William C B, Michael K S, Carter D H. Radionuclide flow during the conversion of phosphogypsum to ammonium sulfate [J]. Environ Radioactivity, 1996, 32(1/2): 33-39.
- [16] 国家质量监督检验检疫总局. GB19281-2003 超微细碳酸钙[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [17] 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.
- [18] 刘山当. 磷石膏-氨水悬浮液脱碳净化合成氨原料气并制备硫酸铵的初步研究[D]. 成都: 四川大学化学工程学院, 2004.
- [19] 国家质量监督检验检疫总局. GB535-1995 硫酸铵[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.

## Process for preparation of ammonium sulfate from phosphogypsum

PAN Zhi-quan, YU Lu, ZHANG Han-ping, ZHOU Hong, WU Han-jun, ZHANG Hua-li

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The production of ammonium sulfate using byproduct phosphogypsum and ammonia water, carbon dioxide was investigated to reduce the economic costs and energy consumption. The four factors affecting the conversion of phosphogypsum to ammonium sulfate, such as molar ratio, the ratio of liquid to solid, reaction time and batch of ammonia water were studied. At room temperature (25 °C), the optimum reaction conditions obtained with molar ratio of 1.15 : 1, reaction time of 1.5 h, the ratio of liquid to solid of 2.5 : 1 and batch of ammonia water of 3 times. The maximum conversion rate of phosphogypsum to ammonium sulfate reaches 99.08% under these conditions, the content of nitrogen in ammonium sulfate (dry basis) reaches the national standard grade index, free acid (sulfate acid) reaches qualified standard. The production of ammonium sulfate with phosphogypsum not only solve the problem of environmental protection, but also realize recycling utilization of sulfur resource, therefore the method has the potential social and economic benefit.

**Key words:** phosphogypsum; ammonium sulfate; conversion

本文编辑: 张 瑞