

杂质对湿法磷酸氨化料浆絮凝沉降的影响

王佩, 邓伏礼, 龙秉文, 丁一刚*

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北省
新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北武汉 430073)

摘要:用化学试剂模拟湿法磷酸, 将湿法磷酸中 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 杂质的质量分数定在某一固定值, 而在一定范围内改变其中 1 种待考察杂质的质量分数, 对其氨化料浆进行絮凝沉降。研究表明, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 质量分数对氨化料浆絮凝沉降的影响有相似的规律, 随着 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 质量分数的增加, 絮凝沉降速率均是先变快后变慢, 超过一定范围后, 料浆几乎不沉降。 Mg^{2+} 质量分数在一定范围内随着镁离子质量分数的增大, 絮凝沉降变化不大。 SO_4^{2-} 的质量分数越高, 絮凝沉降速率越小。

关键词:湿法磷酸; 氨化料浆; 絮凝; 沉降

中图分类号: TQ442

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0121-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.028

Impact of impurities on flocculation settlement of ammoniated slurry in wet-process phosphoric acid

WANG Pei, DENG Fu-li, LONG Bing-wen, DING Yi-gang*

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: The wet-process phosphoric acid is stimulated with pure chemical reagents. The concentrations of impurities such as Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} and SO_4^{2-} in the simulating wet-process phosphoric acid are fixed while concentration of the impurity to be studied is varied in a certain range, and then effects of impurities on the flocculation settlement efficiency in the ammoniated slurry of the simulating wet-process phosphoric acid are studied. Results show that concentration of Fe^{3+} and Al^{3+} have the similar effect. With the increase of content of Fe^{3+} or Al^{3+} , the flocculent settling rate becomes faster at first, then slows down. When the content of Fe^{3+} or Al^{3+} exceeds a range, the slurry is hardly settling. With the increase of content of Mg^{2+} in a certain range, the flocculent settling rate has little change. With the increase of content of SO_4^{2-} , the settling rate becomes slower.

Key words: wet-process phosphoric acid; ammoniated slurry; flocculation; settling

湿法磷酸中常含有铁、铝、镁、硫酸根、氯离子、氟和硅等杂质, 在氨中和过程中, 有些杂质会生成多种复杂化合物, 且杂质的氨化物在水中的溶解性不同会导致氨化料浆的总体黏度增加, 并且会降低有效磷和水溶磷在氨化料浆清液中的质量分数, 这都不利于氨化料浆的流动和分离, 以及磷铵产品的组成、物性和 P_2O_5 溶解性^[1-3]。

氨化料浆分离沉降的关键是除去其中的铁、镁、铝等杂质生成的沉淀, 通过加入化学药剂使杂质沉淀絮凝加速沉降并进行溶液的澄清分离^[4]。但是湿法磷酸中杂质的质量分数不一样, 生成的沉淀组成不一样, 絮凝结果也不一样^[5], 笔者利用化学试剂模拟湿法磷酸, 对其氨化料浆进行絮凝沉降, 分别研究了单个杂质对氨化料浆沉降的影响^[6]。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

主要试剂: 湿法磷酸、85% 磷酸, 湖北某化工厂

提供; 磷酸铝、氢氧化钙、二水合磷酸铁(电子级)、硫酸、氟硅酸、碱式碳酸镁, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

主要仪器: 集热式恒温加热磁力搅拌器; 玻璃转子流量计; 恒温玻璃水浴; 精密分析天平; 100 mL 的量筒。

1.2 实验方法

为了便于改变杂质质量分数和避免其他非考察杂质因素的干扰, 采用化学纯试剂的湿法磷酸进行氨化实验。

配制湿法磷酸中的 P_2O_5 的质量分数均为 20%, 为了研究某一杂质对氨化料浆絮凝沉降的影响规律, 将 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 F^{2-} 定在某一水平, 而在一定范围内改变其中 1 种待考察杂质的质量分数。在三口烧瓶中装入配制好的湿法磷酸, 调控氨钢瓶的减压阀, 以 40 L/h 流量通入氨, 调控 pH 至 4.2。将料浆分别倒入 100 mL 的量筒中, 并分别加入 1 mL 0.6% 聚丙烯酰胺(絮凝剂)和 1 mL 蒸馏水

收稿日期: 2016-12-29

基金项目: 湖北省重大科技创新计划(2016ACA179), 湖北省科技支撑计划(2014BCB032)

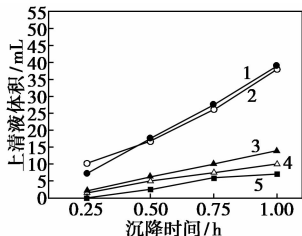
作者简介: 王佩(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为磷资源的综合利用, 412718256@qq.com; 丁一刚(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为磷资源的综合利用, 通讯联系人, dygzhangli@163.com。

(空白组),放入水温为 70℃玻璃恒温水槽中絮凝沉降,每隔 15 min 记 1 次上清液沉降体积。

2 实验结果和讨论

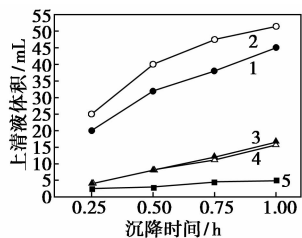
2.1 Fe³⁺质量分数的影响

杂质 Fe³⁺质量分数对空白组和絮凝组沉降的影响分别如图 1 和图 2 所示。



1—0;2—0.3%;3—0.6%;4—0.8%;5—1.0%

图 1 Fe³⁺质量分数对空白组的沉降的影响



1—0;2—0.3%;3—0.6%;4—0.8%;5—1.0%

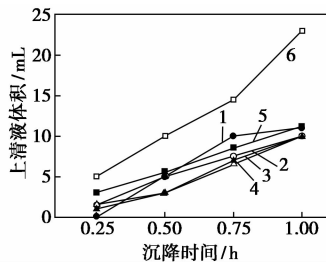
图 2 Fe³⁺质量分数对絮凝组的沉降的影响

从图 1 可以看出,模拟湿法磷酸中 Fe₂O₃ 质量分数逐渐变大,空白组沉降速率越来越小,絮凝组絮凝沉降速率先增加后变小。在 Fe₂O₃ 质量分数等于 1.0%,空白组和絮凝组都几乎不沉降,这是由于在 Fe₂O₃ 质量分数低时,氨化反应过程中主要生成镁、铝的凝胶,随着湿法磷酸中铁质量分数的增加,氨化料浆中镁、铝的凝胶体不再存在,在氨化反应过程中生成铁铝凝胶,以及一些不溶的细微晶体,氨化料浆黏度增大^[7-8],故空白组沉降速率越来越小。阳离子型聚丙烯酰胺是高分子化合物,是一种电荷较高、相对分子质量较高的物质,其水溶液是高分子电解质,带有正电荷,具有多种活泼基团,可与多种物质亲和、吸附而形成氢键,对悬浮的凝胶能有效地絮凝,并能强化固液分离过程。在铁杂质质量分数较低时,氨化料浆生成的铁铝凝胶表面带有负电荷,阳离子聚丙烯酰胺可通过吸附电荷中和及吸附架桥 2 种作用使带负电荷的凝胶颗粒脱稳,加快了氨化料浆的重力沉降。所以絮凝组的沉降速率在一定范围内随着铁杂质质量分数的增加而变快。铁离子质量

分数增大生成大量含铁絮状结构物,料浆黏度上升,导致空白组和絮凝组都很难沉降。

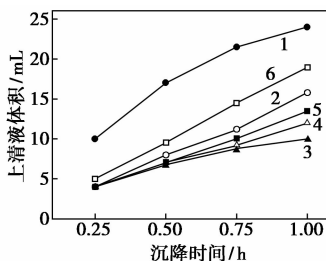
2.2 Mg²⁺质量分数的影响

杂质 Mg²⁺质量分数对空白组和絮凝组沉降的影响分别如图 3 和图 4 所示。



1—0;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2.0%;6—2.5%

图 3 Mg²⁺质量分数对空白组的沉降的影响



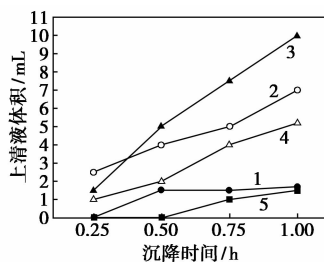
1—0;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2.0%;6—2.5%

图 4 Mg²⁺质量分数对絮凝组的沉降的影响

从图 3 中可以看出,当湿法磷酸中的 Mg²⁺质量分数较低时,对空白组沉降影响不明显,但随着含 Mg²⁺量的进一步增加,空白组沉降速率明显加快。从图 4 可以看出,不含 Mg²⁺的湿法磷酸絮凝沉降速率最快,Mg²⁺质量分数最高的絮凝沉降速率其次,但是相比于空白组沉降速率并没有提高。但对比图 3、图 4 可以看出,随着镁离子质量分数的增大,絮凝沉降变化不大,但絮凝剂提高沉降速率的效果变差,Mg²⁺质量分数少时,料浆主要生成铁铝凝胶,自然沉降速率缓慢,但铁铝凝胶表面带有负电荷,阳离子聚丙烯酰胺可通过吸附电荷中和及吸附架桥 2 种作用使带负电荷的凝胶颗粒脱稳,加快了氨化料浆的重力沉降。随着 Mg²⁺质量分数的增大,铁铝凝胶逐渐消失,料浆中生成极其微细的晶状复杂物质,这种物质相比于凝胶极易沉降,但不易絮凝。

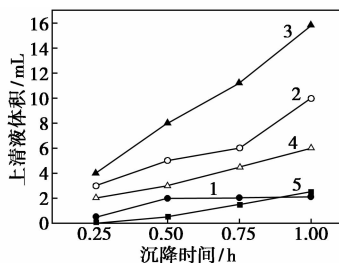
2.3 Al³⁺杂质质量分数的影响

杂质 Al³⁺质量分数对空白组和絮凝组沉降的影响分别如图 5 和图 6 所示。



1—0;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2.0%

图5 Al³⁺质量分数对空白组的沉降的影响



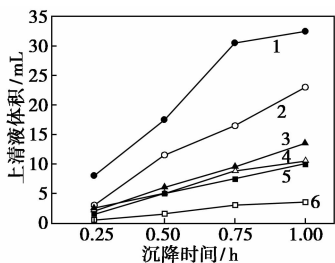
1—0;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2.0%

图6 Al³⁺质量分数对絮凝组的沉降的影响

由图5、图6可以看出,随着Al³⁺质量分数增大,空白组和絮凝组的沉降速率都先增大后变小,铝质量分数超过1.5%后几乎不沉降。这是因为低质量分数的Al³⁺,料浆主要是生成含铁、镁的杂质,不易沉降与絮凝,随着Al³⁺质量分数的增大,主要生成铁铝凝胶或其他类似的物质。虽然料浆黏度增大,但凝胶易聚集絮凝沉降,当铝质量分数增大,Fe³⁺沉淀完后,凝胶类物质的质量分数不能增加,Al³⁺是形成凝胶的关键物质,易被凝胶吸附:一方面使凝胶带有大量正电荷,不易被阳离子聚丙烯酰胺聚集絮凝;另一方面料浆黏度越来越大,所以随着Al³⁺质量分数增大,空白组和絮凝组的沉降速率先增大后减小,在铝离子质量分数大于1.5%后,料浆几乎都不沉降。

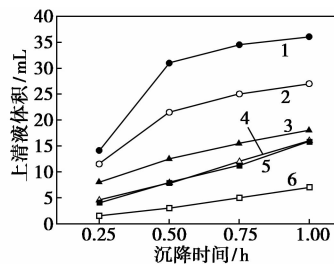
2.4 SO₄²⁻ 杂质质量分数的影响

杂质SO₄²⁻对空白组和絮凝组沉降的影响分别如图7和图8所示。



1—0;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2.0%

图7 SO₄²⁻质量分数对空白组的沉降的影响



1—0;2—0.5%;3—1.0%;4—1.5%;5—2.0%

图8 SO₄²⁻质量分数对絮凝组的沉降的影响

从图7、图8中可以看出,SO₄²⁻的质量分数越高,空白组和絮凝组的沉降速率都减小。这是因为随着湿法磷酸中SO₄²⁻质量分数的增大,料浆逐渐生成含SO₄²⁻的沉淀,这类沉淀较难被阳离子型聚丙烯酰胺絮凝沉降的同时也使其他沉淀被聚丙烯酰胺吸附变难。且料浆的黏度越来越大,沉淀沉降速率变小。

3 结论

将Fe³⁺、Mg²⁺、Al³⁺、SO₄²⁻、F⁻定在某一水平,而在一定范围内改变其中1种待考察杂质的质量分数,其氨化料浆絮凝沉降规律各有不同。

(1)Fe³⁺、Al³⁺质量分数对氨化料浆絮凝沉降的影响有相似的规律,随着Fe³⁺、Al³⁺质量分数的增加,絮凝沉降速率都是先变快后变慢,超过一定范围后,料浆几乎不沉降。这是因为铁、铝生成凝胶体,凝胶体表面带有负电荷,阳离子聚丙烯酰胺可通过吸附电荷中和及吸附架桥两种作用使带负电荷的凝胶颗粒脱稳,加快了氨化料浆的重力沉降。超过一定范围后,料浆黏度增加,沉降困难。

(2)Mg²⁺质量分数在一定范围内,随着镁离子质量分数的增大,絮凝沉降变化不大,但絮凝剂提高沉降的效果变差。Mg²⁺质量分数超过一定范围后,空白组沉降变快,但絮凝几乎无影响。这与Mg²⁺生成的复杂化合物有关。

(3)SO₄²⁻的质量分数越高,空白组和絮凝组的沉降速率减小。这是因为含SO₄²⁻的沉淀难被絮凝。且湿法磷酸中SO₄²⁻质量分数越大,氨化料浆的黏度变大。

参考文献

[1] 罗澄源,林乐.磷酸铵类肥料技术讲座[J].磷肥与复肥,1999,14(2):70-75.

表1)的配比,将抗氧化剂与聚丙烯充分混合,然后加入哈克旋转流变仪中进行共混,待扭矩值稳定在某一数值2 min左右时,确定为二者混合均匀,即得到抗氧化剂改性的聚丙烯的物料,取出待用。

表1 抗氧化剂配方 %

改性聚丙烯配方	纯PP	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5
w(PP)	100	99.8	99.6	99.4	99.2	99.0
w(1010)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
w(168)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

1.3 模压成型

将平板硫化机温度设定为175℃,将共混物料放在平板硫化机上预热5 min,逐渐增加压力,待物料熔融后排气数次,再将压力升到10 MPa,保压5 min,冷压5 min后脱模。

1.4 分析测试

1.4.1 XRD分析

利用D/max 2550V型X射线衍射仪对聚丙烯的晶型进行分析,测试条件:电压为40 kV,电流为100 mA,采用CuK α 射线,广角衍射,衍射角为3~50°。

1.4.2 差示扫描量热法分析

利用TA Q2000对聚丙烯进行分析,测试条件:N₂气氛保护,气体流量为60 mL/min,升温速率为10℃/min,测试温度范围为40~300℃。

1.4.3 耐热氧性能分析

利用TA Q50对改性聚丙烯进行热失重分析,测试条件:空气气氛,气体流量为60 mL/min,升温速率为10℃/min,测试温度范围为室温~360℃。

1.4.4 力学性能

拉伸性能根据GB/T 1040.2—2006中所述方法进行测试;弯曲强度根据GB/T 9341—2008中所述方法进行测试;利用深圳新三思材料检测公司生产的万能拉力试验机(2 kW CMT 2303)进行拉伸试验,拉伸试验为标准哑铃型样条,试验速率为50 mm/min,弯曲试验样条尺寸为80 mm×10 mm×

4 mm,试验速率为10 mm/min;悬臂梁无缺口冲击强度根据GB/T 1043—2008中所述方法进行测试,采用意大利CEAST公司生产的CEAST 9050冲击试验机进行冲击试验,冲击样条尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,采用能量值为5 J的摆锤。

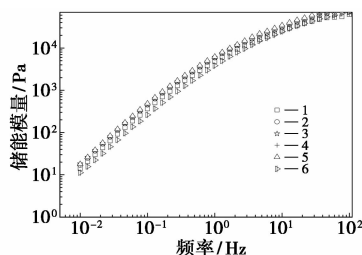
1.4.5 流变性能

利用HAAKE RS6000型旋转流变仪对改性聚丙烯进行流变性能分析。温度设定为190℃,首先进行应力—应变扫描,得到线性黏弹区;在样品(直径为25 mm的圆片,厚度为1 mm)上施加一个线性黏弹区的应变,在0.01~100 Hz范围内进行小振幅振荡扫描。

2 结果与分析

2.1 抗氧化剂改性聚丙烯体系的线性黏弹性分析^[11-15]

抗氧化剂改性聚丙烯体系弹性模量与频率的关系曲线如图1所示。



1—PP1;2—PP2;3—PP3;4—PP4;5—PP5;6—纯PP

图1 抗氧化剂改性聚丙烯体系弹性模量与频率的关系

从图1中可以看出,随着抗氧化剂质量分数的增加,弹性模量增加。

抗氧化剂改性聚丙烯体系复数黏度与频率的关系曲线如图2所示。

从图2可以看出,抗氧化剂的加入增加了聚丙烯的熔体黏度,随着抗氧化剂质量分数的增加,熔体的复数黏度依次增加。

科学版),2002,(5):14-19.

[6] Wang X,Zhong B,Zhang Y, et al.The effect of impurity H₂SO₄ in phosphoric acid on the rheological behavior of ammoniated slurry [J].Phosphate & Compound Fertilizer,2000,(5):10-12.

[7] 王煦,钟本和,张允湘,等.湿法磷酸中的杂质对氨化料浆流变性的影响[J].四川大学学报(工程科学版),2000,(1):100-102,6.

[8] 张风华,罗洪波,张允湘.湿法磷酸中的杂质对氨化料浆黏度的影响[J].成都科技大学学报,1992,(5):1-6. ■

(上接第123页)

[2] He Z B,Xiang Z Y,Kang Y J.Development and prospect of MAP by ammoniated slurry concentrating process[J].Journal of Sichuan University,2003,35(2):1-5.

[3] 应建康,钟本和,张允湘.料浆法磷铵工艺的技术经济优势[J].磷肥与复肥,1997,(4):3-7.

[4] 杨小丽,雷明光,雷善义,等.絮凝剂对悬浮物沉降和过滤性能的影响[J].四川化工,2005,(1):48-51.

[5] 梁斌,唐盛伟.酸性磷铵料浆物性研究[J].四川大学学报(工程