

IMAP 副产磷淤渣制备硫基磷铵杂质的控制及表征

邓伏礼^{1*}, 杨 韩¹, 丁 瑶², 龙秉文¹

(1. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430205;

2. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070)

摘要:工业级磷酸一铵(IMAP)生产时会产生大量的废磷淤渣,磷淤渣采用硫酸酸解后经脱氟、氨中和、冷却结晶、除杂用来生产硫基磷铵。考察了结晶后的溶液在除杂过程中 pH 对制备硫基磷铵的影响。结果表明,当溶液 pH 为 2.8 时,滤液中 MgO、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 质量分数分别为 0.44%、0.06% 和 0.41%。硫基磷铵产品经 ICP 分析,Fe、Al 和 Mg 元素质量分数分别为 0.046%、0.074% 和 0.94%。XRD 和红外以及热重分析表明,硫基磷铵是 NH₄H₂PO₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 组成的复合物。

关键词:工业级磷酸一铵;磷淤渣;硫基磷铵;除杂

中图分类号:TQ11

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)07-0132-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.025

Impurity control and product characterization in preparation of ammonium phosphate sulfate from phosphorus sludge in production of industrial monoammonium phosphate

DENG Fu-li^{1*}, YANG Han¹, DING Yao², LONG Bing-wen¹

(1. Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China; 2. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The production of industrial monoammonium phosphate (IMAP) will simultaneously generate a large amount of waste phosphorus sludge. Phosphorus sludge can be used to produce ammonium phosphate sulfate through sulfuric acid leaching, defluorination, ammonia neutralization, cooling crystallization, and impurity removal. The effect of pH value of crystallized solution for impurity removal on the preparation of ammonium phosphate sulfate is evaluated. Results show that the contents of MgO, Fe₂O₃ and Al₂O₃ in the filtrate are 0.44%, 0.06% and 0.41%, respectively when the pH of the solution is adjusted to 2.8. It is found by ICP analysis that the mass fractions of Fe, Al and Mg in ammonium phosphate sulfate product are 0.046%, 0.074% and 0.94%, respectively. It is verified through XRD, IR and thermogravimetric analysis that ammonium phosphate sulfate product may be a compound composed of NH₄H₂PO₄ and (NH₄)₂SO₄.

Key words: industrial monoammonium phosphate; phosphorus sludge; ammonium phosphate sulfate; impurity removal

工业磷酸一铵(IMAP)是磷化工行业的重要产品之一,通过湿法磷酸与氨中和进行生产^[1-2]。湿法磷酸与氨中和过程中会生成多种水不溶性复杂化合物,这些沉淀的化合物会形成大量的废磷淤渣。废磷淤渣中含有 P、Mg 和 N 等有价值的元素,因此,合理利用废磷淤渣对工业生产及环保尤为重要。

IMAP 废磷淤渣再生缓释磷肥可解决磷肥缓释、延长肥效的技术问题,但是废磷淤渣中很多其他元素得不到有效利用^[3]。IMAP 废磷淤渣也可以用 IMAP 中和渣浆、水、七水硫酸镁为原料生产大颗粒硫酸铵的粘结剂^[4]。贵州省化工研究院采用磷矿

热解研发了磷矿脱镁直接制备硫酸铵镁技术^[5]。昆明理工大学采用盐酸溶液浸取磷酸淤渣制备磷酸钛、硫酸钙和三氯化铁等产品,用硝酸浸取淤渣再氨化制备多元硝基复合肥^[6]。上述方法的目的是为消耗掉磷淤渣,但鲜有工业化成果应用。

通常工业上制备硫基磷铵使用硫磺溶胶,再将其与分散剂和磷酸二铵混合,造粒包覆清洗干燥后得到硫基磷铵^[7]。为充分利用废磷淤渣,笔者在酸浸、脱氟、通氨、冷却结晶析出硫酸铵镁的基础上,考虑到冷却结晶后的溶液中仍含有杂质金属离子,会影响产品硫基磷铵的水溶性,实验研究了结晶滤液中杂质的分离及其对合成硫基磷铵的影响,以期对

收稿日期:2022-08-13;修回日期:2023-05-15

基金项目:湖北省重点研发计划项目(2020BCB063)

作者简介:邓伏礼(1981-),男,博士,讲师,主要从事磷化工及磷资源综合利用研究,通讯联系人,331776819@qq.com。

磷淤渣中的 P、Mg 和 N 等有价元素的合理利用开辟一条磷淤渣综合利用的新途径。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

废磷淤渣为湖北某磷化工企业提供,主要组份及质量分数如表 1 所示。

表 1 磷淤渣中各组份及其质量分数(干基)

组分	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F ⁻	CaO	N
质量分数/%	38.25	12.29	1.19	4.39	9.57	2.11	6.25

化学试剂主要有硫酸(AR)、盐酸(AR)、硝酸(AR)、无水碳酸钾、氨水(AR)等。

实验仪器:DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱、SHZ-D(I)循环水式真空泵、DF-101S 恒温水浴锅、JA2003N 电子分析天平、232 型甘汞电极、AL204 氟离子电极、HCJ-6D 恒温磁力搅拌器、E-201-9pH 复合电极。

1.2 实验方法

废磷淤渣经硫酸酸浸、钾盐脱氟、通氨、冷却结晶后可以得到硫酸铵镁晶体—(NH₄)₂SO₄·MgSO₄·6H₂O^[8]。冷却结晶硫酸铵镁后,滤液中 P₂O₅、MgO、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 质量分数分别为 13.81%、1.14%、0.4% 和 1.51%。

由于冷却结晶、过滤后的滤液中含有少量镁离子、铁离子和铝离子等金属离子杂质,继续向滤液中加入氨水调节 pH 使金属离子形成沉淀,将沉淀过滤后得到除杂的滤液。向除杂后的滤液中通入氨气,调节 pH,加热使其充分反应,浓缩、干燥得到硫基磷铵。

1.3 分析与表征

原料及滤液中磷、镁和氟的含量分别参照 GB/T 1871.1—1995 中磷钼酸喹啉重量法(仲裁法)、GB/T 1871.5—1995 磷矿石和磷精矿中氧化镁含量的测定标准和 GB/T 1872—1995 磷矿石和磷精矿中氟含量的测定标准进行测定。硫基磷铵中的杂质采用 Agilent/安捷伦 7700ICP-MS 进行分析测试。

硫基磷铵的总养分及总 N 和 P₂O₅ 等分析参照 DB 34/T 1642—2012 硫磷铵的地方标准进行测量。

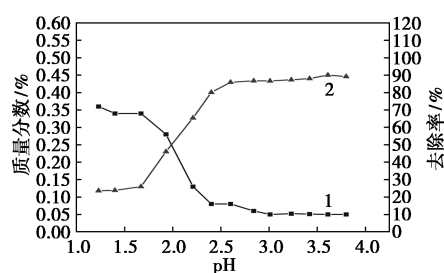
硫基磷铵样品的表征分别采用美国 Bruker AXS 公司生产的 D8 Advance 型 X 衍射分析仪、美国阿美泰克公司的 FALCON60 型能谱仪、美国 PerkinElmer 仪器有限公司生产的 STA-8000 型同步热分析仪以

及美国赛默飞世科技有限公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪进行定性分析。

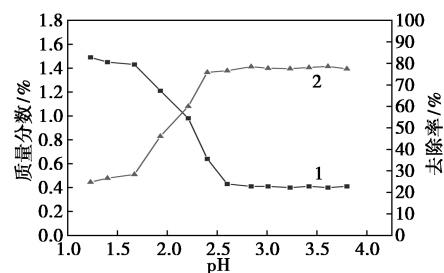
2 结果与讨论

2.1 除杂过程对制备硫基磷铵的影响

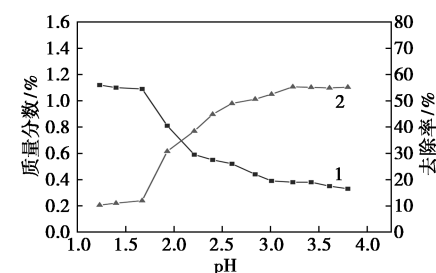
向冷却结晶硫酸铵镁后的滤液中加入适量氨水,调节 pH 在 1.2~4.0。静置陈化 120 min 后将生成的胶状沉淀过滤得到除杂后的滤液,通过对滤液中各金属离子含量进行测定,得到滤液中金属离子质量分数,实验结果如图 1 所示。



1—Fe₂O₃ 质量分数;2—Fe₂O₃ 去除率
(a) Fe₂O₃ 的质量分数及去除率



1—Al₂O₃ 质量分数;2—Al₂O₃ 去除率
(b) Al₂O₃ 质量分数及去除率



1—MgO 质量分数;2—MgO 去除率
(c) MgO 质量分数及去除率

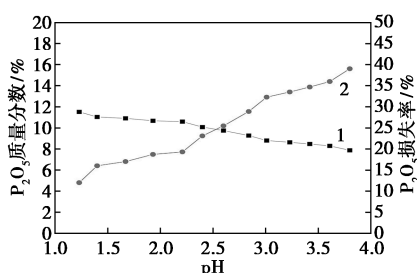
图 1 不同 pH 下各金属离子的质量分数及去除率

由图 1(a)、图 1(b)中可以看出,滤液 pH 在 1~2 时,Fe³⁺ 和 Al³⁺ 很难形成沉淀并将其过滤,因此该 pH 范围的铁、铝质量分数和去除率变化不大;当滤液 pH 在 2~3 时,滤液中 Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 的质量分数随着滤液 pH 升高而降低,Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 的去除率也相应地呈上升趋势,铁、铝的去除效果良好;当

pH 在 3 以上时,滤液中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的质量分数和去除率变化并不大,主要是因为铁、铝离子在 pH 小于 3 时几乎已沉淀完全。

由图 1(c) 可知,滤液 pH 在 1~2 时,滤液中 MgO 的质量分数和去除率变化不大;当 pH 在 2~3 时, MgO 在滤液中的质量分数下降,去除率上升;当 pH 在 3 以上时, MgO 质量分数仍然继续下降,相应地, MgO 的去除率也在继续上升。这是由于通常 Mg^{2+} 完全沉淀需要溶液 pH 略大一些,当溶液 pH 在 4.5 以上, Mg^{2+} 才会完全沉淀。

由此可见, Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在溶液 pH 为 2~3 时已经大量析出,而 Mg^{2+} 完全析出则需要溶液的 pH 更高一些。但 pH 过高会导致 P_2O_5 与金属离子形成沉淀,对有价元素 P 的利用不利,如形成 $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 MgHPO_4 胶状沉淀^[9]。在不同除杂 pH 下滤液中 P_2O_5 的损失率如图 2 所示。从图 2 中可以看出,当溶液 pH=2.8 时, P_2O_5 的损失率为 26%,因此综合考虑除杂时适宜的 pH 为 2.8,此时溶液中 MgO 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的质量分数分别为 0.44%、0.06% 和 0.41%。



1— P_2O_5 质量分数;2— P_2O_5 损失率

图 2 不同 pH 下 P_2O_5 的质量分数及损失率

2.2 硫基磷铵的制备及杂质分析

取一定量的磷淤渣,采用硫酸酸浸,在反应时间为 60 min、反应温度为 90°C 时, P_2O_5 的浸出率可达 97%。酸浸液中添加碳酸钾脱氟,碳酸钾实际用量与理论用量比值为 1.2,在反应温度 80°C 、反应时间 120 min 时, F^- 的去除率可达 70%。向滤液中滴加适量氨水调节 pH 至 0.85,于 6°C 下冷却结晶分离得到硫酸铵镁,硫酸铵镁的产率为 62%。将滤液调节 pH=2.8,过滤除去沉淀,再向除杂后的液体中通氨至 pH=9.0,于 60°C 下加热 60 min,使其充分反应。浓缩干燥得到硫基磷铵,以磷淤渣(干基)为基准计算硫基磷铵产率为 50.78%。

在除杂后的液体中通氨至 pH=9.0 时,不同除杂 pH 下反应得到的硫基磷铵各组分质量分数的关

系如表 2 所示。

表 2 pH=9 时硫基磷铵中各组分质量分数

除杂 pH	总氮质量分数/%	有效磷质量分数/%	总硫质量分数/%	水溶性磷占有有效磷百分率/%
2.0	16.48	26.45	12.28	76.72
2.4	16.45	25.75	12.33	76.04
2.6	16.70	25.51	12.38	75.56
2.8	16.68	25.56	12.31	75.61
3.0	16.93	23.86	12.36	74.57
3.2	17.04	22.96	12.19	73.25
3.4	17.01	22.73	11.75	73.18
3.6	17.10	22.42	11.58	72.85
3.8	17.04	22.36	11.76	72.72

由表 2 可知,当通氨气至 pH=9.0 时,制得的硫基磷铵的总氮质量分数和总硫质量分数变化并不大,这是因为虽然前期除杂调节的 pH 不相同,但最后制备硫基磷铵时都是将液体通氨调节至 pH=9.0,因此总氮质量分数都是在 16% 以上,总硫质量分数也均大于 11%。有效磷质量分数以及水溶性磷占有有效磷百分率呈现下降趋势。这是由于前期除杂的过程中,pH 调节过高时导致一部分磷铁铝镁等金属杂质氢化形成胶状沉淀被过滤出去,所以导致滤液中的磷质量分数略有下降,致使后期硫基磷铵产品中有效磷质量分数下降。同时,水溶性磷占有有效磷百分率下降,这是因为氢化程度过高影响到水溶性导致的。这也验证了前期除杂时不能将滤液 pH 调节的过高,否则不仅磷损失多,且硫基磷铵中有效磷也会降低。

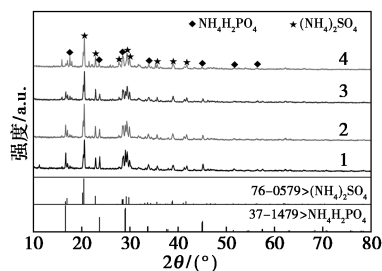
对除杂 pH=2.8、通氨反应 pH=9.0 时得到的硫基磷铵各组分进行分析表明,各组分质量分数符合 DB 34/T 1642—2012 硫磷铵标准。硫基磷铵产品经洗涤烘干后经 ICP 元素分析, Fe 、 Al 和 Mg 元素质量分数分别为 0.046%、0.074% 和 0.94%。表明结晶析硫酸铵镁、通氨除杂制备的硫基磷铵产品过程中金属杂质质量分数较低,同时水溶性较好。

2.3 硫基磷铵的表征

2.3.1 XRD 表征

将滤液调节至 pH=2.8 过滤除杂后,向得到的清液中通氨气调节 pH 制备硫基磷铵,不同 pH 条件下的硫基磷铵的 XRD 图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,调节不同 pH 制备的硫基磷铵产品的 XRD 谱图基本一致,都与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的标准卡片 JCPDS#76-0579 和 JCPDS#37-1479 相吻合。说明硫基磷铵是 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 组

成的复合物。



1—pH=6.12; 2—pH=7.17; 3—pH=9.00; 4—pH=10.00

图3 不同氨化反应 pH 下硫基磷铵 XRD 谱图

2.3.2 红外光谱(IR)表征

除杂后再通氨制备的硫基磷铵产品用无水乙醇清洗数次后烘干,然后对其进行红外分析,结果如图4所示。

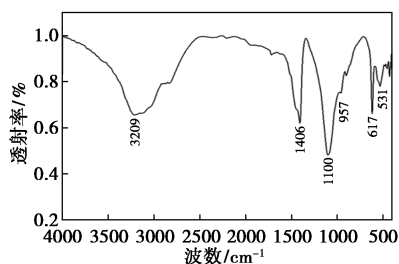
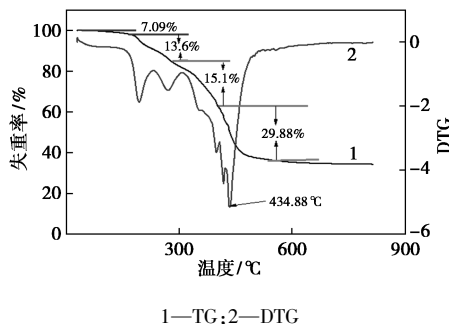


图4 硫基磷铵红外谱图

由图4中可以看出,在 3209 cm^{-1} 处的吸收峰为 -NH_2 中 N-H 伸缩振动; 1406 cm^{-1} 处的吸收峰为 -OH 弯曲振动,说明在材料中存在 Mg-OH 杂质;在 1100 cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2PO_4^- 中 O=P=O 对称伸缩振动和 HSO_4^- 中 S=O 对称伸缩振动; 957 cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2PO_4^- 中 O=P=O 反对称伸缩振动; 617 cm^{-1} 及 531 cm^{-1} 处的吸收峰为 H_2PO_4^- 、 HSO_4^- 特征峰引起。说明硫基磷铵 $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HSO}_4)$ 为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 组成的复合物。

2.3.3 热重分析(TGA)

将制成的硫基磷铵产品进行热重分析,结果如图5所示。



1—TG; 2—DTG

图5 硫基磷铵的 TGA 谱图

由图5可知,在 $0\sim 190^\circ\text{C}$ 间失重率为 7.09% ,对应于样品失去吸附在表面的水分;在 $191\sim 247^\circ\text{C}$ 间失重率为 13.6% ,对应于磷酸一铵失去1分子的 NH_3 ;在 $247.8\sim 360^\circ\text{C}$ 间失重率为 15.1% ,对应于硫酸铵失去1分子的 NH_3 ;从 360°C 开始 NH_4HSO_4 完全分解,而 H_3PO_4 从 420°C 开始完全分解。与XRD表征和红外表征结果基本一致,即硫基磷铵 $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HSO}_4)$ 为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的复合物。

3 结论

针对IMAP生产中的废磷淤渣难以利用的问题,讨论了磷淤渣冷却结晶析出硫酸铵镁后再进行的除杂、氨化,并对硫基磷铵产品进行了表征,结论如下:

(1)当滤液除杂 $\text{pH}=2.8$ 时,滤液中 MgO 质量分数为 0.44% , Fe_2O_3 质量分数为 0.06% , Al_2O_3 质量分数为 0.41% , P_2O_5 损失约 26% 。若继续升高滤液 pH , MgO 质量分数会进一步下降,但滤液中铁、铝质量分数变化并不大,且 P_2O_5 损失会增大。

(2)对制备的硫基磷铵进行XRD和红外以及热重分析表明,硫基磷铵是 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 组成的复合物。

(3)通过ICP分析可以看出,硫基磷铵中的主要元素S、P、N质量分数较高,满足标准要求,其他杂质元素质量分数较低,Fe、Al和Mg元素质量分数分别为 0.046% 、 0.074% 和 0.94% 。

参考文献

- [1] 陈红琼,马航.水溶性磷酸一铵防结块剂的研究与应用[J].无机盐工业,2022,54(2):78-80.
- [2] 陈德清,王娜,张敏,等.湿法磷酸净化生产工业磷酸一铵研究[J].无机盐工业,2016,48(1):38-40.
- [3] 何明生.一种含磷废渣再生缓释磷肥:CN20121055524.8[P].2012-12-05.
- [4] 李万清,方超,肖林波,等.一种生产大颗粒硫酸铵的粘结剂及其制备方法:CN202011112143.3[P].2020-10-16.
- [5] 张钦,张澜曦,卢玉莲,等.一种磷矿脱镁直接制备硫酸铵镁方法:CN201610980389.X[P].2016-11-08.
- [6] 张团慧.磷酸淤渣综合利用的基础研究[D].昆明:昆明理工大学,2016.
- [7] 吴有丽,项双龙,罗焕虎,等.一种单质硫基磷铵缓释肥的制备方法:CN201810608734.6[P].2018-11-06.
- [8] 杨韩,邓伏礼,丁瑶,龙秉文.枸溶性磷淤渣综合利用的实验研究[J].无机盐工业,2022,54(12):87-91.
- [9] 殷宪国,何佩蓉,黎慧玲.复盐沉淀法脱除湿法磷酸中镁铝氟杂质的研究[J].磷肥与复肥,1998,13(1):23-25.■