

湿法磷酸中硫酸钡的结晶动力学

蒋丽红 刘中华 王亚明 林庆友

(昆明理工大学生物及化学工程学院 昆明 650224)

摘 要 研究了硫酸钡在湿法磷酸中的结晶动力学及主要杂质 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 的影响, 得到硫酸钡在湿法磷酸介质中的成核速率与晶体生长速率的关联式; Fe^{3+} 、 Al^{3+} 对硫酸钡晶体生长有抑制作用, 而 Mg^{2+} 能促进其生长, 几种杂质共存的综合作用是抑制晶体生长。

关键词 硫酸钡 结晶动力学 湿法磷酸 杂质

Study on Crystallization Kinetics of Barium Sulfate in Wet-process Phosphoric Acid

Jiang Lihong, Liu Zhonghua, Wang Yaming, Lin Qingyou

(Faculty of Biology and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224)

Abstract The crystallization kinetics of barium sulfate in wet-process phosphoric acid and the effects of Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} on crystallization were investigated. The relationship between nucleation rate and growth rate of barium sulfate in wet-process phosphoric acid was presented. Fe^{3+} , Al^{3+} inhibit the crystal growth process, but Mg^{2+} promote it. The coexistence of impurities inhibits the crystal growth process.

Key words Barium sulfate, Crystallization kinetics, Wet-process phosphoric acid Impurity

采用硫酸分解磷矿生产湿法磷酸时, 为提高磷矿的分解率, 常需使用过量的硫酸, 因此, 得到的磷酸中会含有 1%~7% 的硫酸(以 SO_4^{2-} 计)。它的存在直接影响磷酸的进一步加工处理及其后续产品的质量, 且 SO_4^{2-} 也是湿法磷酸深度净化过程中较难处理的杂质之一, 常需进行预处理脱除。目前, 国内广泛采用的脱硫净化方法是加钙盐或钡盐生成 CaSO_4 或 BaSO_4 沉淀以除去硫酸根的化学沉淀法。钙盐较为便宜, 但生成的硫酸钙在磷酸中仍有一定的溶解度(1000~2000mg/kg), 钡盐脱硫效果虽好^[1], 但 P_2O_5 损失较大, 有的厂 P_2O_5 回收率只有 50%^[2]。其主要原因是形成的 BaSO_4 结晶较难过滤, 造成较大的过滤损失。加钡盐生成硫酸钡沉淀脱硫的过程, 实质上就是发生在湿法磷酸溶液中的非均相成核结晶过程, 可概括为以下几步: (1)溶液达到过饱和; (2)晶核生成; (3)晶核生长形成晶体。研究硫酸钡在湿法磷酸中的结晶动力学, 可为改进脱硫操作、提高脱硫率和 P_2O_5 回收率积累基础数据, 对湿法磷酸净化具有重要的现实意义。本文研究了硫酸钡在模拟湿法磷酸中的结晶动力学, 并考察了铁、铝、镁等主要杂质的影响。

1 实验

1.1 材料和仪器

蒋丽红 女, 35 岁, 副教授, 从事化学工程及精细化工研究工作。

2003-11-21 收稿, 2004-02-27 接受

所用试剂磷酸、硫酸、氟硅酸、氧化镁、硫酸铁、硫酸铝、碳酸钡，均为分析纯。

主要仪器有 MSMPR 结晶器；HHS14 型超级恒温槽；JCOMM-D₂ 型显微镜；JS570 型激光粒度分布测试仪。

1.2 方法

实验选取以下操作条件模拟湿法磷酸中硫酸钡的结晶过程：温度为 50℃；磷酸浓度为 23% P₂O₅；SO₄²⁻初始浓度为 1.8%；F 含量为 0.21%(假定经脱氟预处理后)。进料由调速泵分两股连续加入结晶器，一股为模拟湿法磷酸，另一股为碳酸钡悬浮液，维持结晶器液面高度，连续运行 5 倍停留时间后精确取样测定悬浮密度。另取 350mL 悬浮液，经抽滤、洗涤、烘干后用于测定粒度分布及观察晶型。数据处理方法参考文献[3]、[4]。

2 结果与讨论

2.1 磷酸介质中硫酸钡的结晶动力学

表 1 为搅拌转速 300r/min、BaCO₃ 用量 1.0 BaCO₃/SO₄²⁻时，不同停留时间下的实验结果。

表 1 不同停留时间的 BaSO₄ 结晶动力学参数
Tab.1 Kinetic data of BaSO₄ crystallization in different residence time

实验序号	τ/min	$M_t/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$G/(\mu\text{m}/\text{min})$	$n^0/[\times 10^5 \text{ 粒}/(\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m})]$	$B^0/[\times 10^5 \text{ 粒}/(\text{cm}^3 \cdot \text{min})]$
1	10	0.0597	0.9681	7.68256	7.43749
2	20	0.0612	0.7134	5.12997	3.65972
3	40	0.0629	0.5768	3.86883	2.23154
4	60	0.0634	0.3884	2.15592	0.83736

符号说明： τ —停留时间，min

M_t —悬浮密度，g/cm³

G —晶体线性生长速率， $\mu\text{m}/\text{min}$

n^0 —晶核数密度，粒/(cm³· μm)

B^0 —成核速率，粒/(cm³·min)

由表 1 可见，随 τ 的增加， M_t 略有增加，晶体生长速率减小。将不同停留时间下得到的 B^0 、 G 值分别取对数进行作图，可得一直线(图 1)，由直线的截距和斜率可求得成核速率与晶体生长速率的关系^[3]：

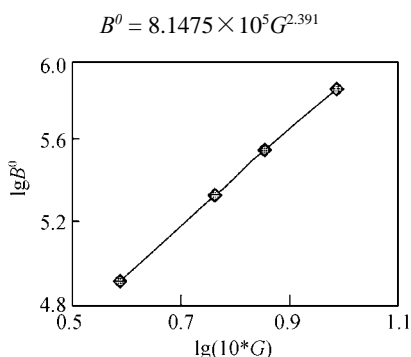


图 1 成核速率与晶体生长速率的关系

Fig.1 The relationship between nucleation rate and growth rate of the crystal

2.2 杂质的影响

2.2.1 单种杂质的影响 图 2、图 3 分别为在搅拌转速 300r/min、BaCO₃ 用量 1.0 BaCO₃/SO₄²⁻、停留时间 40min 时，铁、铝、镁杂质单独存在时，不同杂质含量对 BaSO₄ 结晶线性生长速度及成核速率的影响。

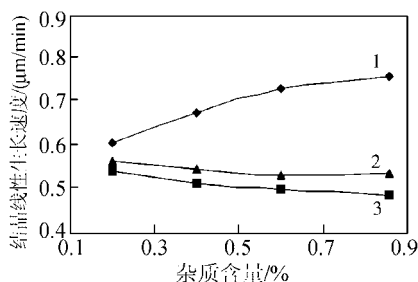


图 2 铁、铝、镁杂质对结晶线性生长速度的影响

Fig.2 The influence of Fe³⁺, Al³⁺ and Mg²⁺ on the growth rate of the crystal1. Mg²⁺; 2. Al³⁺; 3. Fe³⁺

由图可见, Mg²⁺单独存在时, 对晶体生长起促进作用, 随着 Mg²⁺含量的增加, BaSO₄ 晶体线性生长速率随之增加, 成核速率随之降低, 实验中过滤相对较容易。Fe³⁺、Al³⁺单独存在时对 BaSO₄ 结晶生长起抑制作用, 且随 Fe³⁺、Al³⁺含量的增加, 晶体生长速率持续下降。这是由于 Fe³⁺、Al³⁺在酸性溶液中以水合离子 Fe(H₂O)₆³⁺、Al(H₂O)₆³⁺的形式存在^[3], 这些水合离子可能受晶面附近 SO₄²⁻的吸引而进入其附近区域, 在周围产生所谓“稀释”效应, 从而阻碍溶质向晶面扩散, 使生长速率降低。但是, 由图 3 可见, 随 Fe³⁺、Al³⁺含量的增加, 成核速率随之增加, 这是因 Fe³⁺、Al³⁺的存在影响晶体与磷酸溶液间界面液层的特性, 从而导致成核速率增加。由图中还可看出, Fe³⁺的抑制作用大于 Al³⁺的抑制作用。

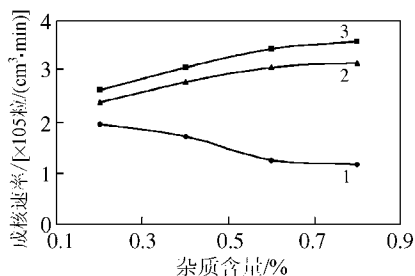


图 3 铁、铝、镁杂质对成核速率的影响

Fig.3 The influence of Fe³⁺, Al³⁺ and Mg²⁺ on the nucleation rate of the crystal1. Mg²⁺; 2. Al³⁺; 3. Fe³⁺

2.2.2 多种杂质共存时的影响 在实际生产中, 湿法磷酸往往是多种杂质共存, 而通常一种杂质对结晶过程的影响会因其它杂质的存在而发生变化。为考察多种杂质共存时的交互影响, 以云南海口磷矿为原料制得的湿法磷酸的杂质含量为参照, 进行了几种主要杂质共存时的模拟实验, 并与经脱氟预处理后的磷矿萃取酸进行了对照。实验条件均为: 搅拌转速 300r/min, BaCO₃ 用量 1.0 BaCO₃/SO₄²⁻, 停留时间 40min。结果见表 2。

由表可见, F⁻、Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺共存时, BaSO₄ 结晶生长速率明显减小, 结合图 2、图 3 可推测, 这些杂质共存时对 BaSO₄ 结晶的影响与单独存在时的作用相似, 虽磷矿萃取酸中 BaSO₄ 结晶生长速率低于相应的模拟磷酸体系, 但差别不是很大。可见磷矿中杂质对 BaSO₄ 结晶的综合作用结果是抑制其生长, 而 Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺可能是其中影响相对较大的几种杂质。

表 2 几种杂质共存时 BaSO₄ 结晶的动力学参数Tab.2 Kinetic data of BaSO₄ crystallization in the coexistence of F⁻, Mg²⁺, Al³⁺ and Fe³⁺

实验 序号	P ₂ O ₅	SO ₄ ²⁻	物料组成/%					M _r /(g/cm ³)	G/(μm/min)	n ⁰ /[×10 ⁵ 粒/(cm ³ ·μm)]	B ⁰ /[×10 ⁵ 粒/(cm ³ ·min)]
			F	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	其它				
1	23	1.8	0.21	/	/	/	/	0.0629	0.5768	3.86883	2.23154
2	23	1.8	0.21	0.5	0.8	1.3	/	0.0553	0.4177	7.75249	3.23822
3*	23	1.8	0.21	0.5	0.8	1.3	0.3	0.0537	0.4092	9.01986	3.69093

*为磷矿萃取酸

3 结论

通过结晶动力学模拟实验, 得出 BaSO₄ 结晶在湿法磷酸介质中的成核速率与晶体生长速率的关联式为: $B^0 = 8.1475 \times 10^5 G^{2.391}$ 。Mg²⁺ 能促进 BaSO₄ 晶体的生长, Fe³⁺、Al³⁺ 对结晶生长起抑制作用, 几种杂质共存的综合作用是抑制其生长。Mg²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ 是对湿法磷酸中 BaSO₄ 结晶影响较大的几种杂质。

参考文献

- [1] 于慧生. 无机盐工业, 1984(6): 12~16.
- [2] 蒋金尊. 磷酸盐工业, 1982(1): 1~5.
- [3] 丁绪淮. 谈 遵编著. 工业结晶. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [4] Y. Kotaki, H. Tsuge, Crys. Growth, 1990, 99: 1092~1097.