

文章编号:1674-2869(2008)03-0011-03

## 盐酸湿法磷酸生产工艺优化

鄢笑非,周红\*,潘志权,丁一刚

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074)

**摘要:**利用中低品位磷矿制取工业级磷酸,盐酸分解矿石得到氯化磷酸二氢钙;重点通过对氯化磷酸二氢钙的pH值调节和硫酸打浆生产粗磷酸及其净化等工艺条件进行研究。实验结果表明,湿法磷酸达到工业级标准;该方法是一条适合工业化的工艺路线。

**关键词:**中低品位磷矿;工业级磷酸;工艺优化

**中图分类号:**TQ126.3<sup>1</sup>5 **文献标识码:**A

### 0 引言

我国磷矿的特点是资源丰富,分布较为集中。但磷矿中低品位矿多,富矿少。国土资源部已将磷矿列为2010年后不能满足中国国民经济发展要求的20个矿种之一<sup>[1]</sup>。磷矿是生产磷酸和精细磷化工产品的基础原料,而磷酸的最终用途取决于它的纯度,磷酸的纯度又取决于磷矿的质量和它的生产方法。

磷酸的生产方法分为热法磷酸和湿法磷酸。热法磷酸纯度高,能满足制取高纯度磷酸的要求,但原料黄磷能耗高,致使产品成本居高不下,在世界能源紧张、价格不断上扬的情况下,热法磷酸生产已难以为继。另一方面湿法磷酸是用天然矿物生产,含有多种杂质,磷酸浓度低。传统的湿法磷酸历来不能作为某些工业生产的原料,而只能作肥料用。因此,迫使人们寻求代替热法磷酸的净化湿法磷酸<sup>[2]</sup>。

国外净化湿法磷酸的质量已达工业级、食品级标准,能与热法磷酸的纯度相媲美,其成本比热法低20%~25%<sup>[3]</sup>。而国内工业级净化湿法磷酸还处于实验阶段。我们通过综合各种文献研究,并与宜昌仁和矿业有限责任公司合作,采用盐酸分解磷矿,然后通过净化得到工业级湿法磷酸。

### 1 实验部分

#### 1.1 矿石的组成

中低品位磷矿所含杂质多达40余种,且含量变化大,普通方法去除困难,因此,不能稳定生产

高纯度工业级磷酸,只能制得低纯度农用级磷酸。

本研究使用湖北省荆襄磷矿(表1)。

表1 矿石组成

Table1 Composition for ore

组分	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	F	Pb/(10 <sup>-6</sup> )
质量分数	0.168 1	0.312 7	0.015 0	0.040 7	—	0.387 4	0.004 0	—

#### 1.2 主要试剂及实验设备

试剂:所用盐酸、磷酸、硫酸、石灰水和烧碱溶液均为工业级化学试剂配制而成;萃取剂为工业级TBP;活性碳为工业级中孔颗粒型;所用分析试剂皆为分析纯。

仪器:马弗炉,湖北英山县建立电炉制造有限公司;旋转蒸发器(RE-98型),上海亚荣生化仪器。

#### 1.3 试验方法

1.3.1 磷矿的化学净化法 采用盐酸分解磷矿得到氯化磷酸二氢钙<sup>[4~5]</sup>,使其符合工业级湿法磷酸生产的要求。

氯化磷酸二氢钙的平均组成如表2所示。

表2 氯化磷酸二氢钙平均组成

Table2 Average composition for chloride monocalcium phosphate

组分	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	Cl	Pb/(10 <sup>-6</sup> )
质量分数	0.255 0	0.196 0	0.004 5	0.001 3	0.002 7	0.004 0	0.165 0	0.014 5

1.3.2 粗磷酸工艺优化 磷收率是湿法磷酸生产中一项主要的经济技术指标,它的高低直接影响磷矿的消耗<sup>[6]</sup>。一般情况下导致磷矿P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>收率

收稿日期:2007-10-12

基金项目:湖北省科技攻关计划。(2007AA101C23)

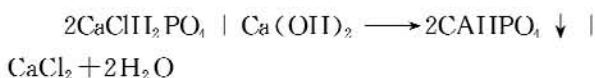
作者简介:鄢笑非(1981-),男,湖北武汉人,硕士研究生,研究方向:应用化学。

指导老师:周红,教授,硕士研究生导师,研究方向:应用化学,\*通信联系人

不高的原因可能是下列一个或几个因素:①石膏洗涤不完全;②石膏晶格中硫酸根离子被磷酸根离子取代;③机械损失。

本研究选择以石灰水溶解氯化磷酸二氢钙,通过调节 pH 值得到杂质含量较少的固体磷酸一氢钙,按  $\text{CaO}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量计算石灰的理论用量。利用硫酸分解磷酸一氢钙得到粗磷酸,硫酸的理论用量根据磷酸一氢钙中  $\text{CaO}$  含量计算。其生产粗磷酸方程式为:

(1) 石灰沉淀磷酸一氢钙



(2) 硫酸分解磷酸一氢钙



氯化磷酸二氢钙与石灰水混合加入到带搅拌的打浆槽内,用烧碱调节浆液的 pH 值。经过滤和洗涤可得到较纯的磷酸一氢钙。磷酸一氢钙与水混合加入到带搅拌的打浆槽内,然后将硫酸加入到打浆槽内。经过滤后可得到较纯的粗磷酸。粗磷酸生产工艺流程如图 1 所示。

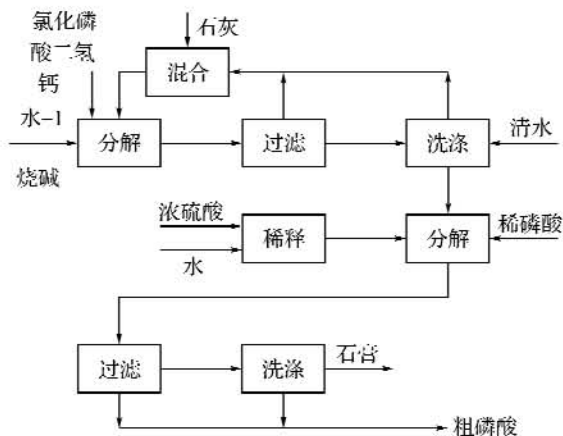


图 1 粗磷酸生产工艺流程

Fig. 1 Technological process of coarse phosphoric acid production

1.3.3 粗磷酸的净化 目前,溶剂萃取法已成为国内外用来精制湿法磷酸的最有效方法之一<sup>[7]</sup>。

综合国内外现使用的萃取方法,所选萃取溶剂及其原理<sup>[8~10]</sup>,我们选用磷酸三丁酯和煤油混合作为萃取剂。

用磷酸三丁酯作为有机相萃取粗磷酸中的磷酸,萃取相(有机相:水相)质量比为 3:1。我们选用 19% 的磷酸洗涤有机相,并循环使用 3 次,最后进入粗磷酸生产工艺段。用清水作为水相萃取有机相中磷酸,反萃相(水相:有机相)质量比为 1:3。粗磷酸的净化工艺流程如图 2 所示。

1.3.4 净磷酸的浓缩和脱色 湿法磷酸在浓缩过程中的腐蚀、结垢以及淤渣给生产带来的种种

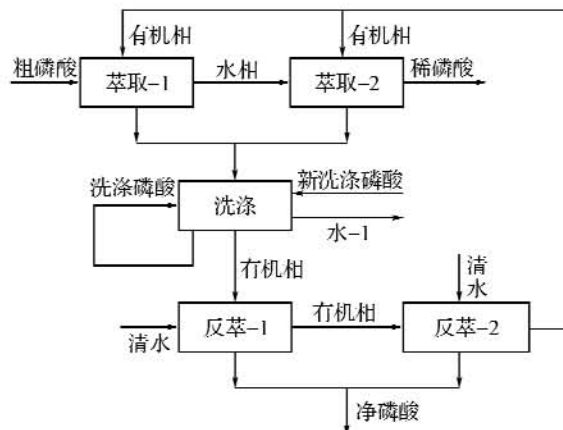


图 2 粗磷酸净化工艺流程

Fig. 2 Technological process of coarse phosphoric acid purification

麻烦,因此,采用两段间接加热型强制循环真空浓缩工艺<sup>[11~13]</sup>。

磷矿成矿地质条件和生产过程中的有机溶剂,使磷矿含有一定有机杂质,导致湿法磷酸呈现一定颜色。为了保证磷酸及后续产品的色泽正常,应对其进行脱色处理<sup>[14]</sup>。

净磷酸的浓缩和脱色工艺流程如图 3 所示。

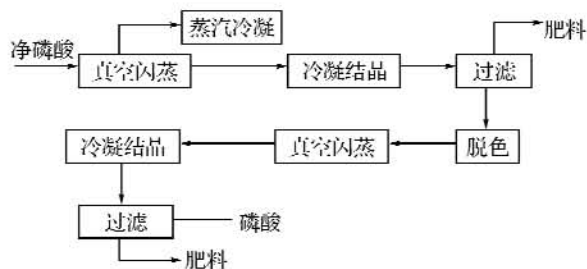


图 3 净磷酸的浓缩和脱色工艺流程

Fig. 3 Technological process of purifying phosphoric acid concentration and decoloration

磷酸的组成如表 2 所示。

表 3 磷酸的组成

Table 3 Composition of phosphoric acid

组分	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cl}$	重金属
质量分数	0.62	未测出	$0.20 \times 10^{-4}$	0.10	未测出	未测出

## 2 结果与讨论

磷矿的分解率达 99.3%,并且可用任何品位、任何杂质含量的磷矿,可免去选矿投资。矿粉通过 0.355 mm 孔径筛网即可。磷酸的收率(以  $\text{P}_2\text{O}_5$  计)达 92%,降低了生产成本。

粗磷酸生产工艺段中,通过调节氯化磷酸二氢钙溶液 pH 值,脱去各种金属杂质及氯离子,大大提高了萃取工艺段的效率。

浓缩工艺段中,由于净磷酸杂质较少,因此在

浓缩过程中产生的蒸汽不需要进行氟回收.对于二段蒸发,可以在 $P_2O_5$ 质量分数为45%下将磷酸澄清,以除去大部分不含 $P_2O_5$ 的各种杂质.经过分离澄清淤渣后的磷酸继续浓缩到 $P_2O_5$ 质量分数为0.615,再澄清以除去沉析的复合磷酸盐.用这种方法可生产高浓度成品磷酸.

颗粒活性碳可高温煅烧再生使用,节约成本.副产品石膏颗粒粗大, $P_2O_5$ 含量低于2%,色泽雪白,可利用做建筑石膏.

### 3 结 语

整个工艺路线操作简单,条件温和,零排放无污染,生产磷酸的质量能与热法磷酸媲美.是一条适合工业化利用中低品位磷矿生产工业级磷酸的工艺路线.

#### 参考文献:

- [1] 李海廷.我国磷矿资源的合理开发利用[J].中国石油和化工,2006,(15):20-23.
- [2] 钟本和,李 军,张萃微,等.湿法磷酸净化试验研究[J].化学工程,2006,(5):76-78.
- [3] 黄伟九,张 俊.溶剂沉淀法净化湿法磷酸技术的现状与发展[J].化工进展,1997,(6):39-43.
- [4] 杨建中,李志祥.湿法磷酸生产用磷矿化学法净化技术研究[J].磷肥与复肥,2003,(1):12-15.
- [5] 姚鼎文,杨家宽.重过磷酸钙生产新工艺研究[J].磷肥与复肥,2001,(2):13-14.
- [6] 邓金玉.二水法湿法磷酸生产中提高磷收率的探讨[J].磷肥与复肥,2005,(4):34-36.
- [7] 钟本和,陈 亮,李 军,等.溶剂萃取法净化湿法磷酸的新进展[J].化工进展,2005,(6):596-602.
- [8] 傅 洵,石金辉.盐酸法湿法磷酸中磷酸的协同萃取分离[J].化学研究与应用,2002,(3):296-298.
- [9] 祁增忠,黄美英,龚海燕.溶剂萃取法净化湿法磷酸的研究[J].硫磷设计与粉体工程,2004,(3):1-3.
- [10] 高 洁.浅谈湿法磷酸的净化[J].化工矿物与加工,2004,(7):37-38.
- [11] 孙国超,胡珊珊.大型磷酸浓缩装置设计的优化[J].磷肥与复肥,2006,(3):23-25.
- [12] 张沂圭.磷酸浓缩装置的国产化设计[J].磷肥与复肥,2003,9(5):12-14.
- [13] 吴永忠,周福祖,李 峰.影响磷酸浓缩工序运作的因素及对策[J].硫磷设计与粉体工程,2002,(5):21-22.
- [14] 钟本和,李 军,陈 亮,等.湿法磷酸脱色脱氟实验研究[J].化肥工业,2006,(1):31-34.

## Production of industrial phosphoric acid with mid-low-grade phosphate rock

YAN Xiao-fei, ZHOU Hong, PAN Zhi-quan, DING Yi-gang

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

**Abstract:** Industrial grade phosphoric acid was produced by using mid low grade phosphate rock. The monocalcium chlorophosphate was separated from decomposing phosphate rock by hydrochloric acid; Researchers have been done on production and purifying of coarse phosphoric acid, which was produced by accommodating pII form monocalcium chlorophosphate, and whisking with vitriol. The experiment results showed the wet process phosphoric acid to be industrial standard; the process is available on industrialization.

**Key words:** mid-low-grade phosphate rock; industrial phosphoric acid; industrialization

本文编辑:张 瑞