

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810045736.5

C01B 7/01 (2006.01)  
C01D 5/06 (2006.01)  
C01B 25/30 (2006.01)  
C01B 25/32 (2006.01)  
C05G 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年1月7日

[11] 公开号 CN 101337657A

[22] 申请日 2008.8.6

[21] 申请号 200810045736.5

[71] 申请人 黄明科

地址 621000 四川省绵阳市长虹大道中段133号金阳公寓2F-6A

共同申请人 黄尚勋

[72] 发明人 黄尚勋 黄明科

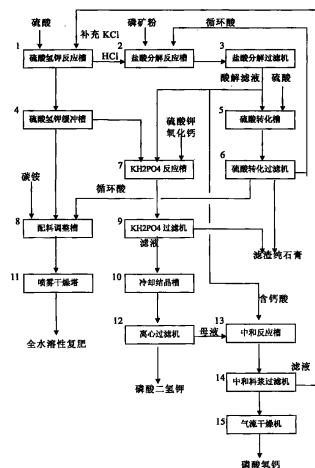
权利要求书2页 说明书15页 附图1页

## [54] 发明名称

混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法

## [57] 摘要

一种混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是包括下列步骤：取硫酸和氯化钾制备氯化氢和硫酸氢钾，磷矿浆吸收氯化氢进行酸解反应，酸解滤液与氧化钙和硫酸钾反应制备磷酸二氢钾，酸解滤液与磷酸二氢钾结晶母液的混合料用石灰乳搅拌进行中和制备磷酸氢钙；还包括酸解滤液与硫酸反应制备循环酸，以及循环酸与硫酸氢钾溶液和碳酸氢铵或氨反应制备全水溶性复合肥料等。采用本发明方法，不但能够顺利解决使用中低品位磷矿生产磷酸盐的杂质干扰问题，而且能够把五氧化二磷的回收率提高到接近100%，充分利用资源，简化工艺和设备，减少腐蚀，节能、降低酸耗和成本，消除污染，收到良好的技术经济效果。



1、一种混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是包括下列步骤：

a、制备氯化氢和硫酸氢钾：

按摩尔比为 1：1 的比例取硫酸和氯化钾；在硫酸氢钾反应槽中，将水与氯化钾混合配制成氯化钾的重量百分含量为 40-70%的料浆并搅拌均匀，再投加入硫酸、搅拌反应 1-4 小时，制得氯化氢气体和硫酸氢钾的水溶液；

b、磷矿吸收氯化氢进行酸解反应：

按磷矿粉：水=1：1-3 的质量比取磷矿粉和水，在盐酸分解反应槽中，将磷矿粉与水混合搅拌成料浆，吸收氯化氢气体、并搅拌反应 1-4 小时、到料浆滤渣中  $P_2O_5$  的重量百分含量 $\leq$ 1%时停止；反应后的料浆经盐酸分解过滤机过滤，得到酸解滤液，滤渣弃去；

c、制备磷酸二氢钾：

将酸解滤液置于  $KH_2PO_4$  反应槽中，按物料中氧化钙：硫酸根=1：1 的摩尔比添加入氧化钙和硫酸钾，在 40-90℃ 的温度下、搅拌反应 1-4 小时，控制反应终点 pH 为 3.0-4.5；过滤，滤渣弃去；滤液经冷却、在 20-30℃ 温度下结晶，再经离心过滤、固体物即制得磷酸二氢钾成品，结晶母液转入中和反应槽中待用；

d、制备磷酸氢钙：

将氧化钙与水混合配制成浓度为  $CaO=80-200g/l$  的石灰乳，在中和反应槽中，按步骤 b 所述酸解滤液中的氯化钙与步骤 c 所述结晶母液中的磷酸二氢钾的摩尔比为 0.5：1 的比例取酸解滤液、加入结晶母液中，再在 30-60℃ 的温度下、加入石灰乳搅拌进行中和反应至  $pH=4-5$ ，过滤，固体物经干燥、即制得磷酸氢钙，滤液待用。

2、按权利要求 1 所述混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是还包括下列步骤：

e、制备循环酸：将步骤 b 中所述酸解滤液与硫酸按  $\text{CaO}:\text{SO}_4=1:1$  的摩尔比取量配料，在硫酸转化槽中，搅拌混合反应，过滤，固体物即纯净石膏，制得滤液——循环酸。

3、按权利要求 2 所述混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是还包括下列步骤：

f、制备全水溶性复合肥料：按反应完成后物料中含  $\text{K}_2\text{O}=5-150\text{ g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=5-200\text{ g/l}$ 、 $\text{N}=5-150\text{ g/l}$  的比例取步骤 e 中所述的循环酸、步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液、碳酸氢铵或氨；并在配料调整槽中，将步骤 e 中所述的循环酸与步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨在  $30-100^\circ\text{C}$  的温度下搅拌混合反应，并控制反应终点的  $\text{pH}=4-8$ ，制得反应完成后物料，再经喷雾干燥，即制得全水溶性复合肥料。

4、按权利要求 2 所述混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是：步骤 b 中所述水可以全部或部分为步骤 e 中所述的循环酸。

5、按权利要求 2 或 4 所述混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是：步骤 e 中控制所述循环酸中  $\text{HCl}$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  的浓度为： $\text{HCl}=80-200\text{ g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=200-350\text{ g/l}$ 。

6、按权利要求 5 所述混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是：步骤 a 中所述水全部或部分为步骤 d 中所述过滤出磷酸氢钙后的滤液。

7、按权利要求 1、2、3 或 4 所述混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是：步骤 a 中所述水全部或部分为步骤 d 中所述过滤出磷酸氢钙后的滤液。

8、按权利要求 1、2、3 或 4 所述混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是：步骤 a 中所述的氯化氢是稀盐酸、废盐酸、回收的氯化氢气体，或其钙盐和镁盐溶于水的酸。

## 混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法

### 技术领域

本发明属于处理磷酸盐矿制备磷的化合物、钙的化合物以及无机肥料的方法，涉及一种使用混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾（或磷酸二氢钠）、磷酸氢钙和复肥的生产方法。适用于使用硫酸和盐酸分解磷矿、特别是中低品位磷矿直接生产精细磷酸盐（磷酸二氢钾、磷酸二氢钠等）、磷酸氢钙和全水溶性硫基复合肥料。

### 背景技术

现有技术中，精细磷酸盐的生产一般采用热法磷酸或湿法磷酸。目前，精细磷酸盐的生产技术普遍使用的是热法磷酸；因为，我国的磷矿普遍含有比较多的铁、铝、钙、镁等等杂质，湿法磷酸中不可避免地含有各种杂质，例如氧化铝、氧化铁、氧化钙、氧化镁等等，这些杂质，在制造磷酸盐的操作条件下，生成  $AlPO_4$ 、 $FePO_4$ 、 $CaHPO_4$ 、 $MgHPO_4$ 、 $MgNH_4PO_4$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $Mg_3(PO_4)_2$  等等沉淀物，这些磷酸盐沉淀，普遍具有胶态性质，很难加以利用，并造成五氧化二磷的大量损失并且严重恶化分离过程和产品质量，因此，使用含杂质比较多的湿法磷酸制造精细磷酸盐，很难收到比较好的经济效益。

由于这些杂质造成的五氧化二磷的大量损失，不得不精选磷矿，大量的低品位磷矿无法利用，造成资源的严重浪费。

由于以上原因，使得使用湿法磷酸生产精细磷酸盐的过程复杂化，显著增加了生产成本。

此外，由于上述湿法磷酸杂质的影响，在使用湿法磷酸或者湿法磷酸盐生产复合肥料的时候，只能得到部分水溶性的产品，这带来两个方面的缺陷：一方面是这种肥料不适合喷施和滴灌，限制了它们的使用效果和应用范围，另一方面是由于含有大量胶态沉淀物，给浓缩、干燥等加工过程带来困难；一般只能使用料浆浓缩和喷浆造粒，不但设备复杂，而且增加生产的能耗。

由于这些原因，使用湿法磷酸生产磷酸盐和硫基复合肥料的工艺和设备变得复杂，产品收率低，质量差，阻碍了磷酸盐工业和化肥工业的发展。

另外一个方面，饲料级磷酸氢钙的生产，由于需要把氟控制在严格的范围之内，因此，在现有的生产饲料级磷酸氢钙的方法中，在使用湿法磷酸生产饲料级磷酸氢钙时，不得不采用二段中和法，其中一段中和得到的含氟比较高的磷酸氢钙（占总  $P_2O_5$  的重量百分含量的 40-60%），只能作为价值很低的粗肥处理，大大增加了饲料磷酸氢钙的生产成本，并且大量的粗肥销售困难，实用性差。

### 发明内容

本发明的目的旨在克服上述现有技术中的不足，提供一种混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法。采用本发明方法，不但能够顺利解决使用中低品位磷矿生产磷酸盐的杂质干扰问题，而且能够把五氧化二磷的回收率提高到接近 100%，充分利用各种资源，同时简化工艺，减少腐蚀，简化设备，收到良好的技术经济效果。

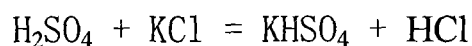
本发明在分解磷矿时使用硫酸和盐酸（外购或者自产）的理由是：①先用盐酸（外购或者系统内部循环）处理磷矿，可以得到比较纯净的硅渣，有利于解决废渣处理问题；②处理磷矿后的溶液再与硫酸反应，再生了盐酸同时得到纯净石膏，可彻底解决令人头痛的磷石膏问题；③硫酸参与循环，能够把磷酸浓度提得很高，解决盐酸分解磷矿磷酸浓度低的问题，为直接生产磷酸二氢钾和饲料级磷酸氢钙创造了良好条件。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：一种混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，其特征是包括下列步骤：

#### a、制备氯化氢和硫酸氢钾：

按摩尔比为 1：1 的比例取硫酸和氯化钾；在硫酸氢钾反应槽中，将水与氯化钾混合配制成氯化钾的重量百分含量为 40-70%的料浆并搅拌均匀，再投加入硫酸、搅拌反应 1-4 小时，制得氯化氢气体和硫酸氢钾的水溶液；

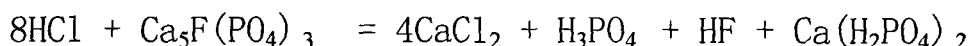
该步骤的化学反应方程式为：



**b、磷矿吸收氯化氢进行酸解反应：**

按磷矿粉：水=1：1-3 的质量比取磷矿粉和水，在盐酸分解反应槽中，将磷矿粉与水混合搅拌成料浆，吸收氯化氢气体、并搅拌反应 1-4 小时、到料浆滤渣中  $P_2O_5$  的重量百分含量  $\leq 1\%$  时停止；反应后的料浆经盐酸分解过滤机过滤，得到酸解滤液（或称为含钙酸），滤渣（滤渣可洗涤 1—3 次，第一次洗涤水并入滤液）（滤渣是硅渣，主要含二氧化硅）弃去；

该步骤的主要化学反应方程式为：



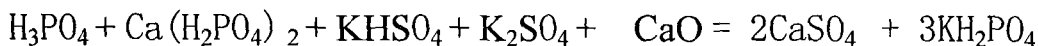
步骤 b 反应温度常温，由于反应热，料浆温度会自然升高到 40-60℃，但是不必刻意保持这个温度；

酸解滤液由于含有钙，称为“含钙酸”，以便与后续不含钙的“循环酸”相区别；

**c、制备磷酸二氢钾：**

将酸解滤液（或称为含钙酸）置于  $KH_2PO_4$  反应槽中，按物料中氧化钙：硫酸根=1：1 的摩尔比添加加入氧化钙和硫酸钾（即：按酸解滤液、氧化钙和硫酸钾的整体物料中氧化钙：硫酸根=1：1 的摩尔比添加加入氧化钙和硫酸钾，物料中的含钙物质均转换成氧化钙计算），在 40-90℃ 的温度下、搅拌反应 1-4 小时，控制反应终点 pH 为 3.0-4.5；过滤，滤渣（石膏）弃去；滤液经冷却、在 20-30℃ 温度下结晶，再经离心过滤、固体物即制得磷酸二氢钾成品，结晶母液（即离心过滤得到的滤液）转入中和反应槽中待用；

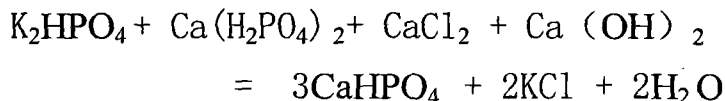
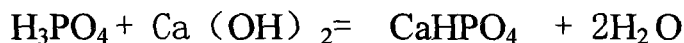
该步骤的化学反应方程式为：

**d、制备磷酸氢钙：**

将氧化钙与水混合配制成浓度为  $CaO=80-200g/l$  的石灰乳，在中和反应槽中，按步骤 b 所述酸解滤液（或称为含钙酸）中的氯化钙与步骤 c 所述结晶母液中的磷酸二氢钾的摩尔比为 0.5：1 的比例取酸解滤液、加入结晶母液中，再在 30-60℃ 的温度下、加入石灰乳搅拌进行中和反应至  $pH=4-5$ ，过滤，固体物经干燥、即制得磷酸氢钙成品（饲料级），滤液待

用（返回步骤 a 用于调制氯化钾料浆）；

该步骤的化学反应方程式为：



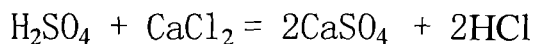
其中： $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 来自配料时添加的含钙酸；

分离磷酸氢钙后的滤液，含有氯化钾，可以返回步骤 a 的硫酸与氯化钾反应工段，用于配制氯化钾料浆，这样，不但不会损失氯化钾，而且实现了水资源的循环利用，不排放废水。

本发明技术方案中：还可以包括下列步骤：

e、制备循环酸（或称为无钙酸）：将步骤 b 中所述酸解滤液（或称为含钙酸）与硫酸按  $\text{CaO}$ （即：酸解滤液中含钙物质转换成  $\text{CaO}$  的形式计算）： $\text{SO}_4=1:1$  的摩尔比取量配料，在硫酸转化槽中，搅拌混合反应，反应温度常温，过滤，固体物即纯净石膏，制得滤液——循环酸。

该步骤的化学反应方程式为：



循环酸控制的浓度较好的是： $\text{HCl}=80-200\text{g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=200-350\text{g/l}$ ；

该循环酸中不含钙，可循环回到磷矿酸解工段去吸收氯化氢和分解磷矿，也可以根据生产需要取出部分循环酸生产全水溶性复合肥料；

该步骤解决了分离出纯净石膏和再生盐酸的问题，由于再生氯化氢存在于原来的磷矿浸取溶液之中，不需要增加水分，所以，使用这样的再生盐酸（循环酸）去分解磷矿，五氧化二磷浓度得到迅速提高。

本发明技术方案中：还可以包括下列步骤：

f、制备全水溶性复合肥料：按反应完成后物料中含  $\text{K}_2\text{O}=5-150\text{g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=5-200\text{g/l}$ 、 $\text{N}=5-150\text{g/l}$  的比例（具体比例根据要求的产品中各养分含量比例确定），取步骤 e 中所述的循环酸、步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨；在配料调整槽中，将步骤 e 中所述的循环酸与步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨在  $30-100^\circ\text{C}$  的温度下搅拌混合反应，并控制反应终点的  $\text{pH}=4-8$ ，制得反应完成后物料，再经喷雾干燥，

即制得全水溶性复合肥料；

该步骤的化学反应方程式为：



反应温度为常温；配料比例可按照生产产品的养分含量要求比例进行配料。

本发明技术方案中：步骤 b 中所述水可以全部或部分为步骤 e 中所述的循环酸。

本发明技术方案中：步骤 e 中较好的是控制所述循环酸中 HCl 和  $\text{P}_2\text{O}_5$ （即：循环酸中含磷物质转换成  $\text{P}_2\text{O}_5$  的形式计算）的浓度为： $\text{HCl}=80-200\text{g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=200-350\text{g/l}$ 。

本发明技术方案中：步骤 a 中所述水可以全部或部分为步骤 d 中所述过滤出磷酸氢钙后的滤液。

本发明技术方案中：步骤 a 中所述的氯化氢还可以是任何浓度的稀盐酸或者废盐酸，或者是任何浓度的回收的氯化氢气体（例如用硫酸和氯化钾或者氯化钠反应制造本工艺需要的酸式硫酸盐时副产的氯化氢气体），也可以是任何一种任意浓度的、其它的，其钙盐和镁盐溶解于水的酸，例如硝酸等。

本发明技术方案中所述氯化钾也可以是氯化钠，经本发明方法制得磷酸二氢钠等。

本发明可以按照以上顺序实现生产，也可以首先中和含钙酸制造磷酸氢钙，然后制造磷酸二氢钾；也可以使用含钙酸同时、分别生产磷酸二氢钾和磷酸氢钙或者只生产其中一种产品。可以根据需要控制两种产品磷酸二氢钾和磷酸氢钙的产量比例，具体方法是调整配料反应中硫酸和酸式硫酸盐的比例，使得到的溶液中含有适合需要的磷酸二氢盐和磷酸的质量比例。

本发明可以按照以上顺序实现生产，将盐酸与硫酸分开反应，分别得到纯净的二氧化硅和石膏；也可以盐酸和硫酸混合反应，分离废渣磷石膏。

与现有技术相比，本发明具有下列特点和有益效果：

(1) 采用本发明，可有效解决分解磷矿时的硅渣分离和降低氟含量



问题，同时为实现直接生成磷酸二氢钾和饲料级磷酸氢钙的反应创造条件；技术方案中：硫酸与氯化钾反应生成氯化氢，用硫酸和磷矿盐酸浸取溶液反应并且分离了纯净石膏之后的循环磷酸溶液调配磷矿粉制成的矿浆来吸收氯化氢，可取得盐酸分解磷矿得到高浓度磷酸的效果，降低磷酸溶液中氟和五氧化二磷的比值，为直接生产饲料级磷酸氢钙创造良好条件，并能够达到以下效果：①把硅渣和石膏分开，便于分别利用，解决废渣处理问题；②由于降低了磷酸溶液中的氟磷比，能够保证磷酸氢钙达到饲料级的水平；③由于硫酸的循环作用，使产品磷酸能够达到比单纯使用盐酸分解磷矿产生的磷酸高得多的五氧化二磷浓度，为不经过蒸发浓缩直接析出磷酸二氢钾创造了条件；

(2) 本发明使用盐酸-硫酸联合处理磷矿，在硫酸盐存在下分解杂质比较多的磷矿、特别是中低品位磷矿，能够有效排除磷矿中的杂质，同时可以降低酸消耗量 20-30%左右，全部  $P_2O_5$  能够转化成为有益产品，因此显著提高了  $P_2O_5$  回收率，大大降低了生产成本；

(3) 采用盐酸-硫酸联合分解磷矿，既可有效分离磷矿中的杂质、降低酸耗，还同步脱除了氟化合物，因此，得到的溶液能够直接中和制得饲料级磷酸氢钙，不再需要像现有技术两段中和法那样把一半以上的五氧化二磷作为杂质排除，因此，磷酸氢钙质量好，产率高，成本低；

(4) 磷酸二氢钾溶液浓度高，冷却后可以直接结晶分离产品，不需要蒸发浓缩，因此，生产过程大大简化，产品质量提高，节约能量，成本降低；

(5) 废渣不再是难于处理的磷石膏，而是分别成为二氧化硅含量高达 60-70%的硅渣和纯度大于 95%的纯净石膏，成为可以再利用的有益资源，解决了废渣处理问题；由于中和生成磷酸氢钙之后的滤液循环配料，也没有废水污染问题；

(6) 由于采用盐酸-硫酸两种酸分解磷矿和实现磷酸氢钙与磷酸二氢钾的联合生产，两种产品在工艺安排上相辅相成、优势互补，因此达到了简化工艺、提高质量和降低消耗的多重目标，使全部五氧化二磷进入成品得到充分合理的利用，能够产生很高的经济效益和社会效益。

附图说明

图 1 是本发明实施例的工艺流程框图。

图中：

硫酸氢钾反应槽 1 专门用于硫酸和氯化钾反应，生成硫酸氢钾和氯化氢气体（可以用水吸收成为盐酸）；

盐酸分解反应槽 2 用于磷矿浆吸收氯化氢进行磷矿粉酸解反应；

盐酸分解过滤机 3 用于经过酸解的磷矿与水相的分离；

硫酸氢钾缓冲槽 4 用于硫酸氢钾溶液的缓冲储存；

硫酸转化反应槽 5 用于磷矿酸解溶液与硫酸反应，实现盐酸循环和分离纯净石膏；

硫酸转化过滤机 6 用于硫酸转化反应槽 5 完成料浆的过滤；

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  反应槽 7 用于生产磷酸二氢钾溶液；

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  过滤机 9 用于磷酸二氢钾反应完成料浆的过滤；

冷却结晶槽 10 用于磷酸二氢钾溶液的冷却结晶；

离心过滤机 12 用于磷酸二氢钾成品过滤；

配料调整槽 8 用于全水溶性复合肥料的配料和调整；

喷雾干燥塔 11 用于全水溶性复合肥料的干燥；

中和反应槽 13 用于磷酸二氢钾结晶母液中和生产磷酸氢钙；

中和料浆过滤机 14 用于过滤磷酸氢钙；

气流干燥机 15 用于磷酸氢钙的干燥。

### 具体实施方式：

下面通过实施例对本发明作进一步详述。本发明下面的实施例仅作为对本发明内容的进一步说明，不能作为本发明的限定内容或范围。

实施例 1：参见图 1。

用混酸分解磷矿生产磷酸氢钙和磷酸二氢钾，包括下列步骤：

a、制备氯化氢和硫酸氢钾：

在硫酸氢钾反应槽 1 中，输入步骤 e 中过滤磷酸氢钙后的滤液 16 吨（KCl 含量 10%），投加氯化钾 11.9 吨（配料完成料浆内含氯化钾共计 13.5 吨），搅拌均匀配制成为含氯化钾 46% 的料浆。按照硫酸与氯化钾的摩尔比为 1:1 的比例，向这个硫酸氢钾反应槽 1 内投加硫酸（总计投加硫酸 18.12 吨），搅拌反应。反应温度 60℃（不加热，反应热自行达到）。

反应后硫酸氢钾的水溶液总量为 39.15 吨，组成为：硫酸氢钾 24.64 吨，占总量的 62.93%，游离氯化氢 1.86 吨，占总量的 4.75%。

b、磷矿吸收氯化氢进行酸解反应：

在盐酸分解反应槽 2 内，投加步骤 c 制得的循环酸 50 立方米，循环酸的组成中含： $\text{HCl}=100\text{g/l}$ ， $\text{P}_2\text{O}_5=300\text{g/l}$ 。向这个溶液中投加磷矿粉（其中重量百分含量组成中含  $\text{P}_2\text{O}_5=28\%$ 、 $\text{CaO}=40\%$ ）24.96 吨，搅拌均匀，启动引风机和循环喷淋装置，通入步骤 a 制得的氯化氢，进行循环吸收分解反应。反应时间 3 小时，两个反应槽内均已反应完全，硫酸氢钾反应槽 1 不再发生氯化氢，盐酸分解反应槽 2 内取样检测，滤渣  $\text{P}_2\text{O}_5=0.57\%$ ，反应合格。料浆经过盐酸分解过滤机 3 过滤，逆流洗涤 3 次，第一次洗水并入滤液。得到酸解滤液共计 64.31 立方米，其中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 340g/l。反应温度  $50^\circ\text{C}$ （不加热，反应热自行达到）。

滤液中 44.12 立方米用于和硫酸反应生产循环酸，其余 20.19 立方米用于生产磷酸二氢钾。

c、硫酸转化循环：

取步骤 b 制得的磷矿酸解滤液 44.12 立方米，与硫酸 9.78 吨（按照反应系统中  $\text{CaO}:\text{SO}_4$  摩尔比=1:1）反应（常温），过滤，得到石膏（无水物计算）13.31 吨，滤液加上洗水（逆流循环洗涤的浓洗水），溶液总计 50 立方米， $\text{P}_2\text{O}_5=300\text{g/l}$ ，还原为循环酸。

d、生产磷酸二氢钾：

取步骤 b 制得的磷矿酸解滤液 20.19 立方米，用于与硫酸氢钾和氧化钙生产磷酸二氢钾。按照氧化钙：硫酸根=1：1（摩尔比）配料，反应温度  $85^\circ\text{C}$ ，过滤后滤液加洗水总计得到 28.6 立方米， $\text{P}_2\text{O}_5=240\text{g/l}$ 。冷却后结晶（结晶温度  $30^\circ\text{C}$ ）分离出磷酸二氢钾成品 10.01 吨，含量 98，15%。

结晶母液 22 立方米， $\text{P}_2\text{O}_5=79.65\text{g/l}$ 。

e、生产磷酸氢钙：

取步骤 d 制得的结晶母液 22 立方米（含磷酸二氢钾 34.36 千摩尔），添加含钙酸（添加含钙酸 5.73 立方米，含氯化钙 17.18 千摩尔），使用  $\text{CaO}$  中和到  $\text{pH}=4.5$ ，过滤分离，干燥后得到磷酸氢钙成品 9.84 吨，滤液返回调制氯化钾料浆。

实施例 2：参见图 1。

一种混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，包括下列步骤：

a、制备氯化氢和硫酸氢钾：

按摩尔比为 1：1 的比例取硫酸和氯化钾；在硫酸氢钾反应槽 1 中，将水与氯化钾混合配制成氯化钾的重量百分含量为 40%的料浆并搅拌均匀，再投加入硫酸、搅拌反应 1 小时，制得氯化氢气体和硫酸氢钾的水溶液；

b、磷矿吸收氯化氢进行酸解反应：

按磷矿粉：水=1：1 的质量比取磷矿粉和水，在盐酸分解反应槽 2 中，将磷矿粉与水混合搅拌成料浆，吸收氯化氢气体、并搅拌反应 1 小时、到料浆滤渣中  $P_2O_5$  的重量百分含量 $\leq$ 1%时停止；反应后的料浆经盐酸分解过滤机 3 过滤，得到酸解滤液（或称为含钙酸），滤渣（滤渣可洗涤 3 次，第一次洗涤水并入滤液）（滤渣是硅渣，主要含二氧化硅）弃去；

步骤 b 反应温度常温，由于反应热，料浆温度会自然升高到 40-60℃，但是不必刻意保持这个温度；

酸解滤液由于含有钙，称为“含钙酸”，以便与后续不含钙的“循环酸”相区别；

c、制备磷酸二氢钾：

将酸解滤液（或称为含钙酸）置于  $KH_2PO_4$  反应槽 7 中，按物料中氧化钙：硫酸根=1：1 的摩尔比添加入氧化钙和硫酸钾（即：按酸解滤液、氧化钙和硫酸钾的整体物料中氧化钙：硫酸根=1：1 的摩尔比添加入氧化钙和硫酸钾，物料中的含钙物质均转换成氧化钙计算），在 40-90℃的温度下、搅拌反应 1 小时，控制反应终点 pH 为 3.0-4.5；过滤，滤渣（石膏）弃去；滤液经冷却、在 20-30℃温度下结晶，再经离心过滤、固体物即制得磷酸二氢钾成品，结晶母液（即离心过滤得到的滤液）转入中和反应槽中待用；

d、制备磷酸氢钙：

将氧化钙与水混合配制成浓度为  $CaO=80g/l$  的石灰乳，在中和反应槽

13 中，按步骤 b 所述酸解滤液（或称为含钙酸）中的氯化钙与步骤 c 所述结晶母液中的磷酸二氢钾的摩尔比为 0.5: 1 的比例取酸解滤液、加入结晶母液中，再在 30-60℃ 的温度下、加入石灰乳搅拌进行中和反应至 pH=4-5，过滤，固体物经干燥、即制得磷酸氢钙成品（饲料级），滤液待用（返回步骤 a 用于调制氯化钾料浆）；

e、制备循环酸（或称为无钙酸）：

将步骤 b 中所述酸解滤液（或称为含钙酸）与硫酸按 CaO（即：酸解滤液中含钙物质转换成 CaO 的形式计算）： $SO_4=1:1$  的摩尔比取量配料，在硫酸转化槽 5 中，搅拌混合反应，反应温度常温，过滤，固体物即纯净石膏，制得滤液——循环酸。

循环酸控制的浓度是： $HCl=80-200g/l$ 、 $P_2O_5=200-350g/l$ ；

该循环酸中不含钙，可循环回到磷矿酸解工段去吸收氯化氢和分解磷矿，也可以根据生产需要取出部分循环酸生产全水溶性复合肥料；

f、制备全水溶性复合肥料：

按反应完成后物料中含  $K_2O=100 g/l$ 、 $P_2O_5=100g/l$ 、 $N=100g/l$  的比例取步骤 e 中所述的循环酸、步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨；在配料调整槽 8 中，将步骤 e 中所述的循环酸与步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨在 30-100℃ 的温度下搅拌混合反应，并控制反应终点的 pH= 4-8，制得反应完成后物料，再经喷雾干燥，即制得全水溶性复合肥料；

反应温度为常温；配料比例可按照生产产品的养分含量要求比例进行配料。

步骤 b 中所述水可以全部或部分为步骤 e 中所述的循环酸。

步骤 a 中所述水可以全部或部分为步骤 d 中所述过滤出磷酸氢钙后的滤液。

实施例 3：参见图 1。

一种混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，包括下列步骤：

a、制备氯化氢和硫酸氢钾：

按摩尔比为 1: 1 的比例取硫酸和氯化钾；在硫酸氢钾反应槽 1 中，将水与氯化钾混合配制成氯化钾的重量百分含量为 70%的料浆并搅拌均匀，再投加入硫酸、搅拌反应 4 小时，制得氯化氢气体和硫酸氢钾的水溶液；

**b、磷矿吸收氯化氢进行酸解反应：**

按磷矿粉：水=1： 3 的质量比取磷矿粉和水，在盐酸分解反应槽 2 中，将磷矿粉与水混合搅拌成料浆，吸收氯化氢气体、并搅拌反应 4 小时、到料浆滤渣中  $P_2O_5$  的重量百分含量 $\leq$ 1%时停止；反应后的料浆经盐酸分解过滤机 3 过滤，得到酸解滤液（或称为含钙酸），滤渣（滤渣可洗涤 3 次，第一次洗涤水并入滤液）（滤渣是硅渣，主要含二氧化硅）弃去；

步骤 b 反应温度常温，由于反应热，料浆温度会自然升高到 40-60℃，但是不必刻意保持这个温度；

酸解滤液由于含有钙，称为“含钙酸”，以便与后续不含钙的“循环酸”相区别；

**c、制备磷酸二氢钾：**

将酸解滤液（或称为含钙酸）置于  $KH_2PO_4$  反应槽 7 中，按物料中氧化钙：硫酸根=1： 1 的摩尔比添加加入氧化钙和硫酸钾（即：按酸解滤液、氧化钙和硫酸钾的整体物料中氧化钙：硫酸根=1： 1 的摩尔比添加加入氧化钙和硫酸钾，物料中的含钙物质均转换成氧化钙计算），在 40-90℃的温度下、搅拌反应 4 小时，控制反应终点 pH 为 3.0-4.5；过滤，滤渣（石膏）弃去；滤液经冷却、在 20-30℃温度下结晶，再经离心过滤、固体物即制得磷酸二氢钾成品，结晶母液（即离心过滤得到的滤液）转入中和反应槽中待用；

**d、制备磷酸氢钙：**

将氧化钙与水混合配制成浓度为  $CaO=200g/l$  的石灰乳，在中和反应槽 13 中，按步骤 b 所述酸解滤液（或称为含钙酸）中的氯化钙与步骤 c 所述结晶母液中的磷酸二氢钾的摩尔比为 0.5： 1 的比例取酸解滤液、加入结晶母液中，再在 30-60℃的温度下、加入石灰乳搅拌进行中和反应至 pH=4-5，过滤，固体物经干燥、即制得磷酸氢钙成品（饲料级），滤液待

用（返回步骤 a 用于调制氯化钾料浆）；

分离磷酸氢钙后的滤液，含有氯化钾，可以返回步骤 a 的硫酸与氯化钾反应工段，用于配制氯化钾料浆，这样，不但不会损失氯化钾，而且实现了水资源的循环利用，不排放废水。

e、制备循环酸（或称为无钙酸）：

将步骤 b 中所述酸解滤液（或称为含钙酸）与硫酸按 CaO（即：酸解滤液中含钙物质转换成 CaO 的形式计算）： $\text{SO}_4=1:1$  的摩尔比取量配料，在硫酸转化槽 5 中，搅拌混合反应，反应温度常温，过滤，固体物即纯净石膏，制得滤液——循环酸。

循环酸控制的浓度是： $\text{HCl}=80-200\text{g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=200-350\text{g/l}$ ；

该循环酸中不含钙，可循环回到磷矿酸解工段去吸收氯化氢和分解磷矿，也可以根据生产需要取出部分循环酸生产全水溶性复合肥料；

f、制备全水溶性复合肥料：

按反应完成后物料中含  $\text{K}_2\text{O}=150\text{g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=100\text{g/l}$ 、 $\text{N}=150\text{g/l}$  的比例取步骤 e 中所述的循环酸、步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨；在配料调整槽 8 中，将步骤 e 中所述的循环酸与步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨在  $30-100^\circ\text{C}$  的温度下搅拌混合反应，并控制反应终点的  $\text{pH}=4-8$ ，制得反应完成后物料，再经喷雾干燥，即制得全水溶性复合肥料；

反应温度为常温；配料比例可按照生产产品的养分含量要求比例进行配料。

步骤 b 中所述水可以全部或部分为步骤 e 中所述的循环酸。

步骤 a 中所述水可以全部或部分为步骤 d 中所述过滤出磷酸氢钙后的滤液。

实施例 4：参见图 1。

一种混酸分解磷矿联产磷酸二氢钾、磷酸氢钙和复肥的方法，包括下列步骤：

a、制备氯化氢和硫酸氢钾：

按摩尔比为  $1:1$  的比例取硫酸和氯化钾；在硫酸氢钾反应槽 1 中，

将水与氯化钾混合配制成氯化钾的重量百分含量为 55%的料浆并搅拌均匀，再投加入硫酸、搅拌反应 2 小时，制得氯化氢气体和硫酸氢钾的水溶液；

b、磷矿吸收氯化氢进行酸解反应：

按磷矿粉：水=1：2 的质量比取磷矿粉和水，在盐酸分解反应槽 2 中，将磷矿粉与水混合搅拌成料浆，吸收氯化氢气体、并搅拌反应 3 小时、到料浆滤渣中  $P_2O_5$  的重量百分含量 $\leq$ 1%时停止；反应后的料浆经盐酸分解过滤机 3 过滤，得到酸解滤液（或称为含钙酸），滤渣（滤渣可洗涤 2 次，第一次洗涤水并入滤液）（滤渣是硅渣，主要含二氧化硅）弃去；

步骤 b 反应温度常温，由于反应热，料浆温度会自然升高到 40-60℃，但是不必刻意保持这个温度；

酸解滤液由于含有钙，称为“含钙酸”，以便与后续不含钙的“循环酸”相区别；

c、制备磷酸二氢钾：

将酸解滤液（或称为含钙酸）置于  $KH_2PO_4$  反应槽 7 中，按物料中氧化钙：硫酸根=1：1 的摩尔比添加加入氧化钙和硫酸钾（即：按酸解滤液、氧化钙和硫酸钾的整体物料中氧化钙：硫酸根=1：1 的摩尔比添加加入氧化钙和硫酸钾，物料中的含钙物质均转换成氧化钙计算），在 40-90℃ 的温度下、搅拌反应 3 小时，控制反应终点 pH 为 3.0-4.5；过滤，滤渣（石膏）弃去；滤液经冷却、在 20-30℃ 温度下结晶，再经离心过滤、固体物即制得磷酸二氢钾成品，结晶母液（即离心过滤得到的滤液）转入中和反应槽中待用；

d、制备磷酸氢钙：

将氧化钙与水混合配制成浓度为  $CaO=160g/l$  的石灰乳，在中和反应槽 13 中，按步骤 b 所述酸解滤液（或称为含钙酸）中的氯化钙与步骤 c 所述结晶母液中的磷酸二氢钾的摩尔比为 0.5：1 的比例取酸解滤液、加入结晶母液中，再在 30-60℃ 的温度下、加入石灰乳搅拌进行中和反应至 pH=4-5，过滤，固体物经干燥、即制得磷酸氢钙成品（饲料级），滤液待用（返回步骤 a 用于调制氯化钾料浆）；



分离磷酸氢钙后的滤液，含有氯化钾，可以返回步骤 a 的硫酸与氯化钾反应工段，用于配制氯化钾料浆，这样，不但不会损失氯化钾，而且实现了水资源的循环利用，不排放废水。

e、制备循环酸（或称为无钙酸）：

将步骤 b 中所述酸解滤液（或称为含钙酸）与硫酸按 CaO（即：酸解滤液中含钙物质转换成 CaO 的形式计算）： $\text{SO}_4=1:1$  的摩尔比取量配料，在硫酸转化槽 5 中，搅拌混合反应，反应温度常温，过滤，固体物即纯净石膏，制得滤液——循环酸。

循环酸控制的浓度是： $\text{HCl}=80-200\text{g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=200-350\text{g/l}$ ；

该循环酸中不含钙，可循环回到磷矿酸解工段去吸收氯化氢和分解磷矿，也可以根据生产需要取出部分循环酸生产全水溶性复合肥料；

f、制备全水溶性复合肥料：

按反应完成后物料中含  $\text{K}_2\text{O}=100\text{g/l}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5=100\text{g/l}$ 、 $\text{N}=150\text{g/l}$  的比例取步骤 e 中所述的循环酸、步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨；在配料调整槽 8 中，将步骤 e 中所述的循环酸与步骤 a 中所述硫酸氢钾的水溶液和碳酸氢铵或氨在  $30-100^\circ\text{C}$  的温度下搅拌混合反应，并控制反应终点的  $\text{pH}=4-8$ ，制得反应完成后物料，再经喷雾干燥，即制得全水溶性复合肥料；

反应温度为常温；配料比例可按照生产产品的养分含量要求比例进行配料。

步骤 b 中所述水可以全部或部分为步骤 e 中所述的循环酸。

步骤 a 中所述水可以全部或部分为步骤 d 中所述过滤出磷酸氢钙后的滤液。

步骤 a 中所述的氯化氢还可以是任何浓度的稀盐酸或者废盐酸，或者是任何浓度的回收氯化氢气体（例如用硫酸和氯化钾或者氯化钠反应制造本工艺需要的酸式硫酸盐时副产的氯化氢气体），也可以是任何一种任意浓度的、其它的，其钙盐和镁盐溶解于水的酸，例如硝酸等。

本发明实施例可以按照以上顺序实现生产，也可以首先中和含钙酸制造磷酸氢钙，然后制造磷酸二氢钾；也可以使用含钙酸同时、分别生产磷酸二氢钾和磷酸氢钙或者只生产其中一种产品。可以根据需要控制两种产

品磷酸二氢钾和磷酸氢钙的产量比例，具体方法是调整配料反应中硫酸和酸式硫酸盐的比例，使得到的溶液中含有适合需要的磷酸二氢盐和磷酸的质量比例。

本发明不限于上述实施例，本发明内容所述均可实施并具有所述良好效果。

