



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101549862 B

(45) 授权公告日 2011.08.10

(21) 申请号 200910202914.5

CN 1590285 A, 2005.03.09, 具体实施方式.

(22) 申请日 2009.05.18

CN 1091392 A, 1994.08.31, 实施例.

(73) 专利权人 中国—阿拉伯化肥有限公司  
地址 066003 河北省秦皇岛市建设大街东段  
128 号

审查员 张凌

(72) 发明人 马凯 马培华 王金铭 郑秀兴  
贲艳英

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理  
有限公司 11100  
代理人 耿小强

(51) Int. Cl.

C01B 25/32 (2006.01)

C01B 25/28 (2006.01)

C05B 7/00 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2006/105181 A2, 2006.10.05, 实施例  
1-15.

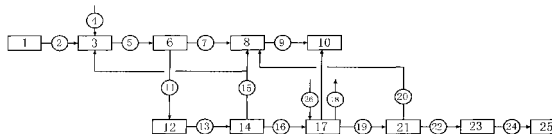
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙和肥料级磷酸一铵的方法,其中包括湿法磷酸氨化,氨化后料浆过滤,滤渣经干燥、包装,得到肥料级磷酸一铵;滤液经蒸发结晶再过滤,得高纯磷酸一铵晶体;该磷酸一铵再与工业级或食品级磷酸氢钙反应,生成磷酸氢钙和氨;氨回收后返回去氨化磷酸;磷酸氢钙沉淀经干燥后即为高纯磷酸氢钙产品。本发明方法可以使用杂质含量高的湿法磷酸来生产高纯度的磷酸氢钙,根据使用原料不同,可以作为饲料级或食品级钙磷添加剂使用。



1. 一种湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其步骤包括:

(1) 将硫酸分解磷矿生产的湿法磷酸和氨同时加入氨化槽中,加入氨与湿法磷酸的 N/P 摩尔比为 0.9 ~ 1.1,进行氨化陈化,得到氨化料浆;

(2) 氨化料浆进行过滤,滤渣进入干燥装置,经干燥、包装,得到肥料级磷酸一铵;

(3) 氨化料浆过滤后的滤液经蒸发后冷却结晶、过滤,得到磷酸一铵晶体;磷酸一铵滤液一部分返回氨化槽,另一部分进入干燥装置;

(4) 将步骤(3)得到的磷酸一铵晶体与氢氧化钙同时加入中和槽,加入磷酸一铵晶体与氢氧化钙的摩尔比为 0.8 ~ 1.2,进行中和反应,生成中和料浆和氨气,氨气回收后送入氨化槽;

(5) 将步骤(4)得到的中和料浆进行过滤,得到的磷酸氢钙滤液进入干燥装置,滤饼即为湿磷酸氢钙,经干燥、包装后即为成品高纯磷酸氢钙。

2. 根据权利要求1所述的湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其特征在于:所述步骤(1)中所述的氨化陈化温度为 60 ~ 110°C,氨化陈化时间为 0.5 ~ 5 天。

3. 根据权利要求1所述的湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其特征在于:所述步骤(1)中所述的湿法磷酸中  $P_2O_5$  含量为 15% ~ 46%,得到氨化料浆的 pH 值为 3.0 ~ 6.8。

4. 根据权利要求1所述的湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其特征在于:所述步骤(2)中所述的氨化料浆采用转鼓真空过滤机或板框压滤机进行过滤。

5. 根据权利要求1所述的湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其特征在于:所述步骤(3)中所述的磷酸一铵滤液中 20 ~ 80 体积%返回氨化槽,80 ~ 20 体积%进入干燥装置。

6. 根据权利要求1所述的湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其特征在于:所述步骤(3)中所述的过滤为将结晶后的料浆送入离心机甩干设备,磷酸一铵晶体在高速离心力作用下被甩干。

7. 根据权利要求1所述的湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其特征在于:所述步骤(4)中所述的中和反应温度为 80 ~ 120°C,反应时间为 1 ~ 6 小时。

8. 根据权利要求1所述的湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其特征在于:所述步骤(4)中所述的氢氧化钙为工业级或食品级氢氧化钙。

9. 根据权利要求1所述的湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其特征在于:所述步骤(5)中所述的中和料浆采用转盘或转鼓式真空过滤机进行过滤。

## 一种湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,同时副产肥料级磷酸一铵,该方法生产的磷酸氢钙可作为饲料级或食品级磷酸氢钙添加剂。

### 背景技术

[0002] 目前国内外生产高纯磷酸氢钙和磷酸一铵的主要工艺有:目前国内生产饲料级磷酸氢钙的方法主要有热法磷酸法,湿法磷酸二段中和法,过磷酸钙热水浸取法等。热法磷酸法能耗高,污染重,成本高,湿法磷酸二段中和法采用石灰石粉二段沉淀,一段生成的沉淀用作磷肥,二段沉淀用作饲料级磷酸氢钙,该法耗费大量石灰,而且磷收率不高,副产的肥料级磷酸氢钙有效磷含量低,磷损失大。过磷酸钙热水浸取法所得沉钙产品氟含量较高,总钙磷含量低。

[0003] 因此,对于本技术领域来说需要开发一种湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,以克服目前所使用的方法中能耗高、污染重、成本高、生产所得磷酸氢钙的总钙磷含量低、磷损失大及副产磷肥有效磷含量低等缺点。

### 发明内容

[0004] 本发明提供一种湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,同时副产肥料级磷酸一铵,本方法使用杂质较高的湿法磷酸来生产高纯磷酸氢钙。

[0005] 本发明的上述目的是通过以下技术方案达到的:

[0006] 一种湿法磷酸净化生产高纯磷酸氢钙的方法,其步骤包括:

[0007] (1) 将硫酸分解磷矿生产的湿法磷酸 2 和氨 4 同时加入氨化槽 3 中,加入氨与湿法磷酸的 N/P 比(摩尔比)为 0.9 ~ 1.1,进行氨化陈化,得到氨化料浆 5;

[0008] (2) 氨化料浆 5 进行过滤,滤渣 7 进入干燥装置 8,经干燥、包装,得到肥料级磷酸一铵;

[0009] (3) 氨化料浆 5 过滤后的滤液 11 经蒸发后冷却结晶、过滤,得到磷酸一铵晶体 16;磷酸一铵滤液 15 一部分返回氨化槽 3,另一部分进入干燥装置 8;

[0010] (4) 将步骤(3)得到的磷酸一铵晶体 16 与氢氧化钙 26 同时加入中和槽 17,加入磷酸一铵晶体 16 与氢氧化钙 26 的摩尔比为 0.8 ~ 1.2,进行中和反应,生成中和料浆 19 和氨气 18,氨气 18 回收后送入氨化槽 3;

[0011] (5) 将步骤(4)得到的中和料浆 19 进行过滤,得到的磷酸氢钙滤液 20 进入干燥装置 8,滤饼即为湿磷酸氢钙 22,经干燥 23、包装 25 后即成品高纯磷酸氢钙。

[0012] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(1)中所述的氨化陈化温度为 60 ~ 110°C,氨化陈化时间为 0.5 ~ 5 天。

[0013] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(1)中所述的湿法磷酸中  $P_2O_5$  含量为 15% ~ 46%,得到氨化料浆的 pH 值为 3.0 ~ 6.8。

[0014] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(2)中所述的氨化料浆的过滤采用转

鼓真空过滤机或板框压滤机。采用转鼓真空过滤机时含固料浆进入过滤机后随过滤机转鼓转动,在真空过滤区形成的滤饼,依次经过洗涤、吸干、空气反吹或机械刮料,将固体和滤液分开。采用板框压滤机时含固料浆经加压后流入压滤机,固体被板框间的滤布挡住,形成滤饼,滤液留出压滤机,滤饼被反吹空气压干,卸出。滤布采用普通丙纶、涤纶或维纶滤布均可。

[0015] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(3)中所述的磷酸一铵滤液 15 的 20%~80% (体积%) 返回氨化槽 3,80%~20% (体积%) 进入干燥装置 8。磷酸一铵滤液 15 返回氨化槽可以回收未结晶的磷酸一铵,提高高纯磷酸氢钙中磷的收率,返回干燥装置回收含磷废液及其他杂质,生产磷肥,减少排放污染。

[0016] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(3)中所述的过滤为将结晶后的料浆送入离心机甩干设备,磷酸一铵晶体在高速离心力作用下被甩干。

[0017] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(4)中所述的中和反应温度为 80~120℃,反应时间为 1~6 小时。

[0018] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(4)中所述的氢氧化钙为工业级或食品级氢氧化钙。

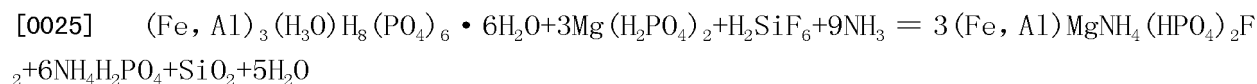
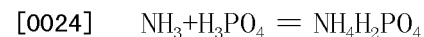
[0019] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(5)中所述的过滤采用的是转鼓或转盘式真空过滤机。含固料浆进入过滤机后随过滤机转盘或转鼓转动,在真空过滤区形成的滤饼,依次经过洗涤、吸干、空气反吹或机械刮料,将固体和滤液分开。滤布采用普通丙纶、涤纶或维纶滤布。

[0020] 反应原理:

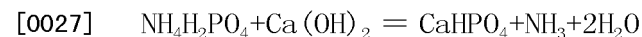
[0021] 湿法磷酸在氨化过程中,铁、镁、铝、氟、硅等杂质以沉淀形式析出,滤液得到一次净化。滤液进一步蒸发,磷酸一铵晶体结晶析出,大部分杂质留在滤液中,磷酸一铵得到二次净化。磷酸一铵与氢氧化钙或氧化钙起中和反应,反应料浆进一步过滤,杂质留在滤液中,磷酸氢钙滤饼得到第三次净化。经过这几个步骤后,磷酸中的有害杂质基本完全脱除。

[0022] 主要反应方程式为:

[0023] 磷酸氨化部分:



[0026] 中和部分:



[0028] 含  $\text{P}_2\text{O}_5$  在 15%~46% 的湿法磷酸,与一定量的氨反应,至料浆 pH 值在 3.0~6.8 之间。氨化后的料浆在 60~110℃,经 0.5~5 天的陈化后,过滤。滤渣去肥料级磷酸一铵生产装置,滤液去蒸发结晶装置。经蒸发后,冷却,析出磷酸一铵晶体。过滤后得磷酸一铵和滤液。滤液一部分返回磷酸氨化槽,一部分去磷酸一铵干燥装置。磷酸一铵结晶与工业级或食品级氢氧化钙反应,生成磷酸氢钙和氨气。氨回收后返回磷酸氨化装置。磷酸氢钙料浆过滤后,滤液去肥料级磷酸一铵装置。滤饼经干燥包装后即为高纯磷酸氢钙。根据原料和纯度不同,可作为饲料级或食品级钙磷添加剂。

[0029] 有益效果:

[0030] 1、本发明采用湿法磷酸为原料，原料易得，成本低，经过三次除杂，所得磷酸氢钙的总钙磷含量高，杂质少；副产磷肥有效磷含量高，磷损失少。

[0031] 2、在本发明方法中，湿法磷酸中的铁、镁、铝、氟、硅等杂质经过三次净化，生产得到的磷酸氢钙基本脱除了有害杂质。本发明工艺可以使用杂质含量高的湿法磷酸来生产高纯度的磷酸氢钙，根据使用原料不同，可以作为饲料级或食品级钙磷添加剂使用。

[0032] 下面通过附图和具体实施方式对本发明做进一步说明，但并不意味着对本发明保护范围的限制。

## 附图说明

[0033] 图 1 为本发明方法的流程示意图。

## 具体实施方式

[0034] 如图 1 所示，为本发明方法的流程示意图，其中 1 为硫酸分解磷矿生产湿法磷酸装置，2 为湿法磷酸，3 为氨化槽，4 为氨，5 为氨化料浆，6 为氨化料浆过滤装置，7 为滤渣，8 为干燥装置，9 为肥料级磷酸一铵，10 为肥料级磷酸一铵包装装置，11 为滤液，12 为蒸发结晶，13 为结晶料浆，14 为结晶过滤，15 为磷酸一铵滤液，16 为磷酸一铵晶体，17 为中和槽（即磷酸氢钙反应槽），18 为氨气，19 为中和料浆，20 为磷酸氢钙滤液，21 为磷酸氢钙过滤，22 为湿磷酸氢钙，23 为干燥，24 为成品磷酸氢钙，25 为包装，26 为氢氧化钙。

[0035] 实施例 1

[0036] 26%  $P_2O_5$  含量湿法磷酸 2 以 13.9t/h 速度加入氨化槽 3，氨 4 以 0.87t/h 速度同时加入。氨化陈化温度为 100℃，氨化料浆 pH 值为 4.0，反应及陈化时间为 1 天。陈化好的氨化料浆 5 去氨化料浆过滤装置 6，经转鼓式真空过滤机过滤分离后，滤渣 7 进入干燥装置 8，采用滚筒干燥机，控制干燥机入口风温为 200 ~ 250℃，出口风温为 100 ~ 120℃，经干燥、包装，得到肥料级磷酸一铵；滤液经蒸发结晶 12，得到磷酸一铵晶体，磷酸一铵滤液 15 的 40%（体积%，下同）返回氨化槽 3，60% 去干燥装置 8；磷酸一铵晶体经离心甩干后以 4.2t/h 进入中和槽 17，工业级氢氧化钙 26 以 2.6t/h 速度同时加入中和槽 17，中和反应温度为 90℃，中和时间为 4 小时。生成的氨返回磷酸氨化装置 3。料浆经过磷酸氢钙过滤 21，经转鼓式真空过滤机过滤分离后，磷酸氢钙滤液 20 进入干燥装置 8，滤饼干燥（采用滚筒干燥机，控制干燥机入口风温为 300 ~ 350℃，出口风温为 120 ~ 150℃）后即为成品磷酸氢钙。其中  $CaHPO_4$  含量为 98.5%，F% 含量 0.08%，As% 小于 0.0005%，Pb 含量小于 0.0003%。

[0037] 实施例 2

[0038] 15%  $P_2O_5$  含量湿法磷酸 2 以 24.1t/h 速度加入氨化槽 3，氨 4 以 0.95t/h 速度同时加入。氨化陈化温度为 60℃，氨化料浆 pH 值为 6.8，反应及陈化时间为 0.5 天。陈化好的氨化料浆 5 去氨化料浆过滤装置 6，经转鼓式真空过滤机过滤分离后，滤渣 7 进入干燥装置 8，采用滚筒干燥机，控制干燥机入口风温为 200 ~ 250℃，出口风温为 100 ~ 120℃，经干燥、包装，得到肥料级磷酸一铵；滤液经蒸发结晶 12，得到磷酸一铵晶体，磷酸一铵滤液 15 的 50% 返回氨化槽 3，50% 去干燥装置 8；磷酸一铵晶体经离心甩干后以 4.4t/h 进入中和槽 17，工业级氢氧化钙 26 以 2.4t/h 速度同时加入中和槽 17，中和反应温度为 120℃，中和

时间为 1 小时。生成的氨返回磷酸氨化装置 3。料浆经过磷酸氢钙过滤 21, 经转盘式真空过滤机过滤分离后, 磷酸氢钙滤液 20 进入干燥装置 8, 滤饼干燥 (采用滚筒干燥机, 控制干燥机入口风温为 300 ~ 350℃, 出口风温为 120 ~ 150℃) 后即为成品磷酸氢钙。其中  $\text{CaHPO}_4$  含量为 97.5%, F% 含量 0.12%, As% 小于 0.0005%, Pb 含量小于 0.0003%。

#### [0039] 实施例 3

[0040] 46%  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量湿法磷酸 2 以 7.86t/h 速度加入氨化槽 3, 氨 4 以 0.85t/h 速度同时加入。氨化陈化温度为 110℃, 氨化料浆 pH 值为 3.8, 反应及陈化时间为 5 天。陈化好的氨化料浆 5 去氨化料浆过滤装置 6, 经板框式压滤机过滤后, 滤渣 7 进入干燥装置 8, 采用滚筒干燥机, 控制干燥机入口风温为 200 ~ 250℃, 出口风温为 100 ~ 120℃, 经干燥、包装, 得到肥料级磷酸一铵; 滤液经蒸发结晶 12, 得到磷酸一铵晶体, 磷酸一铵滤液 15 的 20% 返回氨化槽 3, 80% 去干燥装置 8; 磷酸一铵晶体经离心甩干以 4.5t/h 后进入中和槽 17, 食品级氢氧化钙 26 以 2.8t/h 速度同时加入中和槽 17, 中和反应温度为 80℃, 中和时间为 1 小时。生成的氨返回磷酸氨化装置 3。料浆经过磷酸氢钙过滤 21, 经转盘式过滤机过滤分离后, 磷酸氢钙滤液 20 进入干燥装置 8, 滤饼干燥 (采用滚筒干燥机, 控制干燥机入口风温为 300 ~ 350℃, 出口风温为 120 ~ 150℃) 后即为成品磷酸氢钙。其中  $\text{CaHPO}_4$  含量为 99.5%, F% 含量 0.003%, As% 小于 0.0002%, Pb 含量小于 0.0003%。

#### [0041] 实施例 4

[0042] 22%  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量湿法磷酸 2 以 11.8t/h 速度加入氨化槽 3, 氨 4 以 0.87t/h 速度同时加入。氨化陈化温度为 60℃, 氨化料浆 pH 值为 6.0, 反应及陈化时间为 3 天。陈化好的氨化料浆 5 去氨化料浆过滤装置 6, 经转鼓式真空过滤机过滤分离后, 滤渣 7 进入干燥装置 8, 采用滚筒干燥机, 控制干燥机入口风温为 200 ~ 250℃, 出口风温为 100 ~ 120℃, 经干燥、包装, 得到肥料级磷酸一铵; 滤液经蒸发结晶 12, 得到磷酸一铵晶体, 磷酸一铵滤液 15 的 80% 返回氨化槽 3, 20% 去干燥装置 8; 磷酸一铵晶体经离心甩干后以 3.2t/h 进入中和槽 17, 工业级氢氧化钙 26 以 2.6t/h 速度同时加入中和槽 17, 中和反应温度为 100℃, 中和时间为 6 小时。生成的氨返回磷酸氨化装置 3。料浆经过磷酸氢钙过滤 21, 经转盘式真空过滤机过滤分离后, 磷酸氢钙滤液 20 进入干燥装置 8, 滤饼干燥 (采用滚筒干燥机, 控制干燥机入口风温为 300 ~ 350℃, 出口风温为 120 ~ 150℃) 后即为成品磷酸氢钙。其中  $\text{CaHPO}_4$  含量为 90.5%, F% 含量 0.16%, As% 小于 0.0005%, Pb 含量小于 0.0005%。

#### [0043] 实施例 5

[0044] 36%  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量湿法磷酸 2 以 10.0t/h 速度加入氨化槽 3, 氨 4 以 0.77t/h 速度同时加入。氨化陈化温度为 105℃, 氨化料浆 pH 值为 3.0, 反应及陈化时间为 3 天。陈化好的氨化料浆 5 去氨化料浆过滤装置 6, 经转鼓式真空过滤机过滤分离后, 滤渣 7 进入干燥装置 8, 采用滚筒干燥机, 控制干燥机入口风温为 200 ~ 250℃, 出口风温为 100 ~ 120℃, 经干燥、包装, 得到肥料级磷酸一铵; 滤液经蒸发结晶 12, 得到磷酸一铵晶体, 磷酸一铵滤液 15 的 50% 返回氨化槽 3, 50% 去干燥装置 8; 磷酸一铵晶体经离心甩干后以 4.2t/h 进入中和槽 17, 中和反应温度为 90℃, 中和时间为 3 小时。工业级氢氧化钙 26 以 2.6t/h 速度同时加入中和槽 17, 生成的氨返回磷酸氨化装置 3。料浆经过磷酸氢钙过滤 21, 经转盘式真空过滤机过滤分离后, 磷酸氢钙滤液 20 进入干燥装置 8, 滤饼干燥, 采用滚筒干燥机, 控制干燥机入口风温为 300 ~ 350℃, 出口风温为 120 ~ 150℃, 即为成品磷酸氢钙。其中  $\text{CaHPO}_4$  含

量为 95.5%，F%含量 0.05%，As%小于 0.0005%，Pb 含量小于 0.0003%。

[0045] 上述实施例中生产的高纯度磷酸氢钙，根据使用原料不同，可以作为饲料级或食品级钙磷添加剂使用。

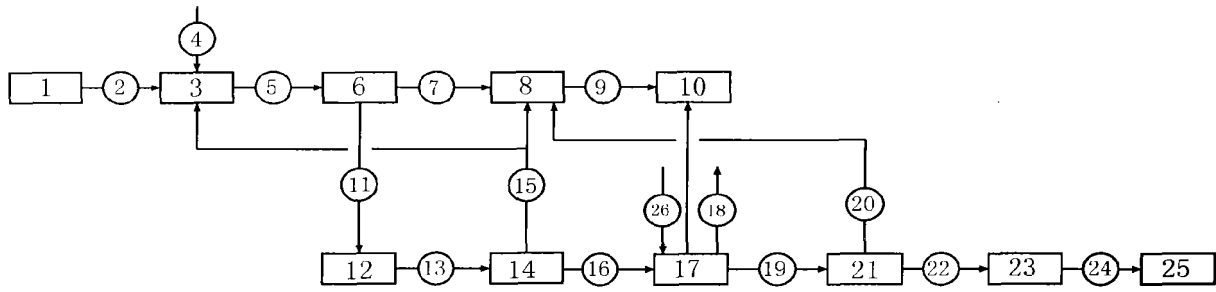


图 1