



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103303886 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310266389. X

US 2009/0110624 A1, 2009. 04. 30,

(22) 申请日 2013. 06. 28

CN 101774556 A, 2010. 07. 14,

CN 102616765 A, 2012. 08. 01,

(73) 专利权人 山东鲁北企业集团总公司

审查员 李文涛

地址 251909 山东省滨州市无棣县鲁北高新技术开发区

(72) 发明人 吕天宝 武文焕 冯怡利 高强  
鲍树涛 王同永

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务有限公司 37205

代理人 张建成

(51) Int. Cl.

C01B 25/234 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1340457 A, 2002. 03. 20,

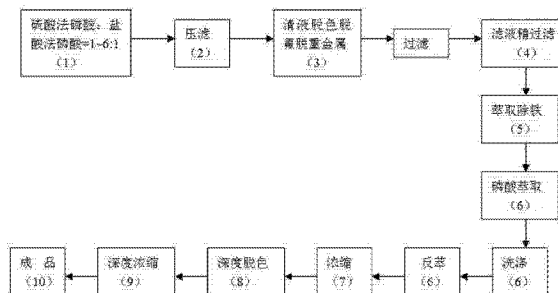
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种湿法磷酸净化生产工业级磷酸的新方法,属于湿法磷酸精制技术及工业级磷酸加工领域。本发明的核心是:硫酸法生产的湿法磷酸 $P_2O_5$ 含量较高,而且其中含有较多的 $SO_4^{2-}$ ,而用盐酸分解磷矿石生产的酸解液 $P_2O_5$ 含量较低,且含有含量很高的钙离子,将两者混合,一是可以提高混合液的 $P_2O_5$ 含量,二是可以降低混合液中钙离子与硫酸根的含量,且对其它杂质的析出也具有一定的促进作用。本发明使用混配脱硫代替了传统用磷矿浆和碳酸钡脱硫技术,一步脱硫率可达到99%以上;采用两种不同磷酸混合的目的是使 $SO_4^{2-}$ 与 $Ca^{2+}$ 生成 $CaSO_4$ 沉淀除去 $SO_4^{2-}$ ;得到的混酸液最佳净化指标为 $\omega(H_3PO_4)=(10\sim 25)\%$ 、 $\omega(SO_4^{2-})$ 监测不到;滤渣主要成分为 $CaSO_4$ ,纯度达到99%,纯度高。



1. 一种湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法，其特征在于：具体步骤为：

(1) 混合沉降脱硫，制取粗磷酸

a、将通过硫酸法制得的湿法磷酸澄清后，与盐酸酸解液，使其按照 1 ~ 6:1 的体积比送入混酸槽 (1)，充分搅拌混合，制取  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)$  10 ~ 25% 的混酸；

其反应工艺参数：混合温度控制在 40 ~ 60℃，搅拌转速 48rpm，反应时间 60 ~ 90min；

b、在混合的磷酸中加入絮凝剂絮凝沉淀，所用絮凝剂为分子量大于 800 万道尔顿的聚丙烯酰胺溶液，絮凝剂浓度为 0.05wt% ~ 0.2wt%，絮凝剂用量为磷酸体积的 1% ~ 3%，用压滤机 (2) 过滤后，得到所需滤液；滤渣经过洗涤，得到较纯净的硫酸钙滤渣；

(2) 预处理进行脱色、脱氟、脱重金属及精滤处理

混合磷酸液加入按磷酸质量计 0.1 ~ 0.4% 的活性炭脱色，吸附除去有机质；用氟离子选择电极法测定混合液中氟含量，加入以混合液中氟含量的 100 ~ 150% 计的碳酸钠进行深度脱氟；混合粗磷酸液中加入 6wt% ~ 12wt% 的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液，加入量为磷酸体积的 1% ~ 2%，生成硫化物沉淀，脱除混合液中铅、砷重金属，用压滤机过滤后，再用精密过滤器 (4) 即表面反洗过滤器过滤，得到所需滤液；

(3) 制备稀磷酸

粗磷酸溶液在常温下用萃取剂进行 6-12 级萃取，此过程需加入少量的稀盐酸，为磷酸质量的 1%；将所获取的有机相进行三次洗涤，水相与有机相的体积比 = 1:10，首次洗涤水相为 12% 的稀磷酸；洗涤后有机相用软水进行 4-6 级反萃，制得较纯净的稀磷酸；

(4) 制备工业级磷酸

a、浓缩：将净化后的磷酸浓缩至  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)$  为 61% - 66%；

b、深度脱色：在搅拌条件向浓缩磷酸中加入活性炭，所加活性炭质量为 40g/kg 浓缩磷酸，同时向滤液中加入质量浓度为 30% 的双氧水，双氧水的加入量为 30g/kg 浓缩磷酸，反应温度为 65-80℃，时间为 45-60min，静置 30min，过滤，取滤液；

c、深度浓缩，将所得滤液加热蒸发，所得磷酸中  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)$  85% 以上。

2. 如权利要求 1 所述的湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法，其特征在于：所述步骤 (1) 湿法磷酸与盐酸酸解液，按体积比 3:1 进行混配。

3. 如权利要求 1 所述的湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法，其特征在于：所述步骤 (2) 所述的磷酸混配浓度为  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = (10 \sim 25)\%$ ，由于同离子效应，在该浓度体系中，部分杂质溶解度低，可除去大部分  $\text{Fe}^{3+}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法，其特征在于：所述步骤 (3) 所述萃取、洗涤在常温下进行，反萃取温度 50-60℃。

5. 如权利要求 1 所述的湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法，其特征在于：所述步骤 (3) 的物料停留时间为 15-30min。

## 一种湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法,属于湿法磷酸精制技术及工业级磷酸加工领域。

### 背景技术

[0002] 磷酸是工业和农业生产中重要的中间产品,是用磷制品的基础原料。目前国内外磷酸的生产工艺主要有热法和湿法两种,热法磷酸是以黄磷为原料进行燃烧氧化,生成五氧化二磷经冷却,水合后制得磷酸,该法具有产品质量好,成本高,能耗大等特点,多用于制造磷酸盐产品或食品级磷酸盐;湿法磷酸是以无机酸分解磷矿制备磷酸,该法来源广泛,生产成本较低,由于杂质含量较高,因此通常用于生产肥料,或经过净化精制后,用于生产工业级或食品级磷酸盐产品。

[0003] 国际上制造工业级磷酸,普遍使用的是硫酸湿法磷酸(即用硫酸分解磷矿萃取磷酸)。这种方法对磷矿石的要求较高,需要磷矿石品位在28%以上,品位15%以下的磷矿石无法使用。我国磷矿资源中低品位矿多,富矿少,由于多年采富弃贫方式的开采,使得高品位磷矿越来越少。

[0004] 盐酸法湿法磷酸是上世纪60年代初,以色列矿业工程公司(IMI)研究开发的另一种磷酸制取工艺。它是将磷矿与盐酸反应,生成磷酸和氯化钙溶液,然后用有机溶剂萃取分离出磷酸。该法可有效利用15%以下的中、低品位磷矿石,对 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{MgO}$ 无严格要求,盐酸法要求倍半氧化物含量不超过30%,但对 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量有严格要求,其含量要小于1.5%,否则会带来 $\text{P}_2\text{O}_5$ 流失及沉淀堵塞设备管道。盐酸法虽可以分解中低品位磷矿,降低成本,但存在工艺复杂、设备防腐、副产物氯化钙难以经济回收等技术难点。

[0005] 湿法磷酸中杂质含量高,尤其是铁、铝、镁等杂质会导致不溶性淤渣的形成和磷酸粘度的增加,铁的存在改变了产品的颜色,严重影响到磷酸的质量和用途。盐酸法制备的粗磷酸中, $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Cl}^-$ 配位形成 $\text{FeCl}_3$ 分子或 $\text{FeCl}_4^-$ 阴离子形式,并且各物种又与周围的磷酸分子进行缔合,通过离子交换和活性炭吸附等手段难以分离。EDTA络合-吸附法净化效果好,但成本高。有机溶剂萃取法使磷酸进入有机相,杂质留在水相,分离出的稀磷酸经蒸发浓缩得商品磷酸,有机溶剂在系统中循环使用,从而达到净化磷酸的目的。

### 发明内容

[0006] 本发明提供了一种湿法磷酸净化生产工业级磷酸的方法,具有操作简单、脱硫效果好、质量高、成本低等优点。

[0007] 本发明的核心是:硫酸法生产的湿法磷酸 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量较高,而且其中含有较多的 $\text{SO}_4^{2-}$ ,而用盐酸分解磷矿石生产的酸解液 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量较低,且含有含量很高的钙离子,将两者混合,一是可以提高混合液的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量,二是可以降低混合液中钙离子与硫酸根的含量,且对其它杂质的析出也具有一定的促进作用。混合液中铁离子含量仅为0.03%左右,而湿法磷酸中铁离子含量约为0.24%,其他杂质成分检测值普遍小于湿法磷酸中的含量,这是由

于一部分杂质吸附到所产生的石膏沉淀中。另外,混合液中含有少量盐酸,由于同离子效应,磷酸中的铁、铝、镁等杂质更容易除掉。可以简化萃取除杂流程。

[0008] 本发明中的盐酸法磷酸主要利用本单位生产硫酸钾复合肥的 30% 副产盐酸分解磷矿石,很好地解决了 S-NPK 复合肥工艺副产大量盐酸的出路问题,并结合后续溶剂萃取法净化磷酸生产工业磷酸工艺,采用不同的方法生产肥料、工业磷酸或磷酸盐等不同梯级产品,可有效降低成本。

[0009] 本发明的目的实现包括以下步骤:

[0010] (1) 混合沉降脱硫,制取粗磷酸

[0011] a、将通过硫酸法制得的湿法磷酸澄清后,与盐酸酸解液,使其按照 1~6:1 的体积比送入混酸槽(1),充分搅拌混合,制取  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)$  10~25% 的混酸。其反应工艺参数:混合温度控制在 40~60℃,搅拌转速 48rpm,反应时间 60~90min;

[0012] 该过程的反应机理为: $\text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$

[0013] b、在混合的磷酸中加入絮凝剂絮凝沉淀,所用絮凝剂为分子量大于 800 万道尔顿的聚丙烯酰胺溶液,絮凝剂浓度为 0.05wt%~0.2wt%,絮凝剂用量为磷酸体积的 1%~3%,用压滤机(2)过滤后,得到所需滤液;滤渣经过洗涤,得到较纯净的硫酸钙滤渣;

[0014] (2) 预处理进行脱色、脱氟、脱重金属及精滤处理

[0015] 混合磷酸液加入 0.1~0.4% (按磷酸质量计) 的活性炭脱色,吸附除去有机质;用氟离子选择电极法测定混合液中氟含量,加入一定量的碳酸钠(以混合液中氟含量的 100~150% 计) 进行深度脱氟;混合粗磷酸液中加入 6wt%~12wt% 的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液,加入量为磷酸体积的 1%~2%,生成硫化物沉淀,脱除混合液中铅、砷等重金属,用压滤机过滤后,再用精密过滤器(4) 即表面反洗过滤器过滤,得到所需滤液。

[0016] (3) 制备稀磷酸

[0017] 粗磷酸溶液在常温下用萃取剂进行 6-12 级萃取,此过程需加入少量的稀盐酸(约磷酸质量的 1%);将所获取的有机相进行三次洗涤(水相与有机相的体积比=1:10),首次洗涤水相为 12% 的稀磷酸;洗涤后有机相用软水进行 4-6 级反萃,制得较纯净的稀磷酸;

[0018] (4) 制备工业级磷酸

[0019] a、浓缩:将净化后的磷酸浓缩至  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)$  为 61%-66%。

[0020] b、深度脱色:在搅拌条件向浓缩磷酸中加入活性炭,所加活性炭质量为 40g/kg 浓缩磷酸,同时向滤液中加入质量浓度为 30% 的双氧水,双氧水的加入量为 30g/kg 浓缩磷酸,反应温度为 65-80℃,时间为 45-60min,静置 30min,过滤,取滤液。

[0021] c、深度浓缩,将所得滤液加热蒸发,所得磷酸中  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4)$  85% 以上。

[0022] 步骤(2)所述的磷酸混配浓度为  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = (10 \sim 25)\%$ ,由于同离子效应,在该浓度体系中,部分杂质溶解度低,可除去大部分  $\text{Fe}^{3+}$ 。

[0023] 步骤(3)所述萃取、洗涤在常温下进行,反萃取温度 50-60℃;物料停留时间约为 15-30min。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] 本发明使用混配脱硫代替了传统用磷矿浆和碳酸钡脱硫技术,一步脱硫率可达到 99% 以上;采用两种不同磷酸混合的目的是使  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  生成  $\text{CaSO}_4$  沉淀除去  $\text{SO}_4^{2-}$ ;得到

的混酸液最佳净化指标为  $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = (10 \sim 25)\%$ 、 $\omega(\text{SO}_4^{2-})$  监测不到；滤渣主要成分为  $\text{CaSO}_4$ ，纯度达到 99%，纯度高；随着湿法磷酸在混合液中所占的比例越来越高，混合后产生的沉淀量越来越多，颜色越来越浅，且混合液的颜色越来越浅，到 1:3 左右就已经接近透明；混合液中铁离子含量及其他杂质含量明显低于湿法磷酸中相应含量，这是由于大多数的铁离子及其他杂质被吸附在所产生的沉淀上，从而可简化萃取除杂工艺流程；混合液中的硫酸根含量极低，根本检测不出来，几乎所有硫酸根生成了硫酸钙沉淀，脱硫除杂效果极佳；净化效果好，收率高。磷酸萃取率  $\geq 95\%$ ， $\text{P}_2\text{O}_5$  收率  $\geq 90\%$ ，生产工业级磷酸达到 HG/T4069-2008《工业湿法净化磷酸》标准。具体效果见表 1。表 1. 本专利方法与硫酸法、盐酸法技术效果比较

[0026]

项 目		本专利方法	硫酸法	盐酸法	HG/T4069-2008 标准
对磷矿要求	$\text{P}_2\text{O}_5$	/	$\geq 28\%$	$\geq 15\%$	
	倍半氧化物	/	$\leq 2\%-3\%$	$\leq 30\%$	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	/	$\leq 1.5\%$	$\leq 1.5\%$	
	$\text{MgO}$	/	$\leq 2.5\%$	无要求	
	$\text{Cl}^-$	/	$\leq 0.1\%$	无要求	
萃取粗磷酸 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量		13%-19%	20.6%	6.93%	
溶剂萃取净化后 $\text{P}_2\text{O}_5$ 收率		$\geq 90\%$	$\geq 70\%$	90%-97%	
产品性能参数	$\text{H}_2\text{PO}_4$ %	85.3	85.3	$\geq 85.0$	85.1
	$\text{SO}_2$ %	未检出	0.03	$\leq 0.03$	未检出
	$\text{Cl}$ %	0.001	0.002	$\leq 0.002$	0.002
	$\text{Ca}$ %	0.005	0.004	$\leq 0.005$	0.005
	$\text{F}$ %	0.02	0.04	$\leq 0.04$	0.033
	$\text{Fe}$ %	0.002	0.005	$\leq 0.005$	0.003

附图说明：

[0027] 图 1 为本发明的工艺流程示意图。

[0028] 其中：(1) 混合沉降脱硫槽、(2) 压滤机、(3) 粗磷酸废酸预处理槽、(4) 精滤过滤器、(5) 萃取除铁澄清槽、(6) 湿法磷酸萃取装置、(7) 萃取后磷酸浓缩装置、(8) 深度脱色槽、(9) 磷酸浓缩脱氟、脱氯装置、(10) 工业级磷酸成品储槽。

具体实施方式：

[0029] 下面通过具体实施例进一步说明本发明的技术方案，但是本发明的技术方案不以实施例为限。

[0030] 实施例 1：

[0031] 将 20.6%湿法磷酸与 6.93%盐酸酸解液,按体积比 1:1 进行混配,取 100ml 盐酸酸解液缓慢倒入盛有 100ml 湿法磷酸的混酸槽,在 50 ~ 55℃条件下,充分搅拌混合,搅拌转速 200rpm,反应时间 60min;在混酸中加入 1.5%体积的 0.1wt%絮凝剂絮凝沉淀;用压滤机过滤,得清澈滤液 190ml,  $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$  13.84%;滤渣,经过洗涤,烘干,得雪花石膏 8.27g。

[0032] 实施例 2:

[0033] 20.6%湿法磷酸与 6.93%盐酸酸解液,按体积比 3:1 进行混配,将 50ml 盐酸酸解液缓慢倒入盛有 150ml 湿法磷酸的混酸槽中,在 50 ~ 55℃条件下,充分搅拌混合,搅拌转速 200rpm,反应时间 60min;压滤,得清澈滤液 186ml,  $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$  17.90%;滤渣,经过洗涤,烘干,得雪花石膏 10.16g。

[0034] 实施例 3:

[0035] 20.6%湿法磷酸与 6.93%盐酸酸解液,按体积比 6:1 进行混配,将 180ml 湿法磷酸置于 500ml 烧杯中,在 50 ~ 55℃充分搅拌条件下,缓慢加入 30ml 盐酸酸解液,反应时间 60min。压滤,得清澈滤液 190ml,  $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$  19.10%;滤渣,经过洗涤,烘干,得雪花石膏 11.3g。

[0036] 实施例效果情况见表 2:

[0037] 混合后粗磷酸分析结果:

[0038]

分析项目	湿法磷酸	盐酸酸解液	实例1	实例2	实例3
			酸解液: 湿法磷酸 (1:1)	酸解液: 湿法磷酸 (1:3)	酸解液: 湿法磷酸 (1:6)
$\text{P}_2\text{O}_5\%$	20.60	6.93	13.84	17.90	19.10
$\text{Fe}_2\text{O}_3\%$	0.24	0.17	0.044	0.033	0.025
$\text{CaO}$	0.59g/l	155.12g/l	70.70g/l	27.30g/l	未检出
$\text{F}\%$	2	0.8	1.22	1.05	1.00
$\text{SO}_3\%$	2.9	未检出	---	---	---
$\text{Cl}\%$	0	22.24	9.39	4.76	2.97

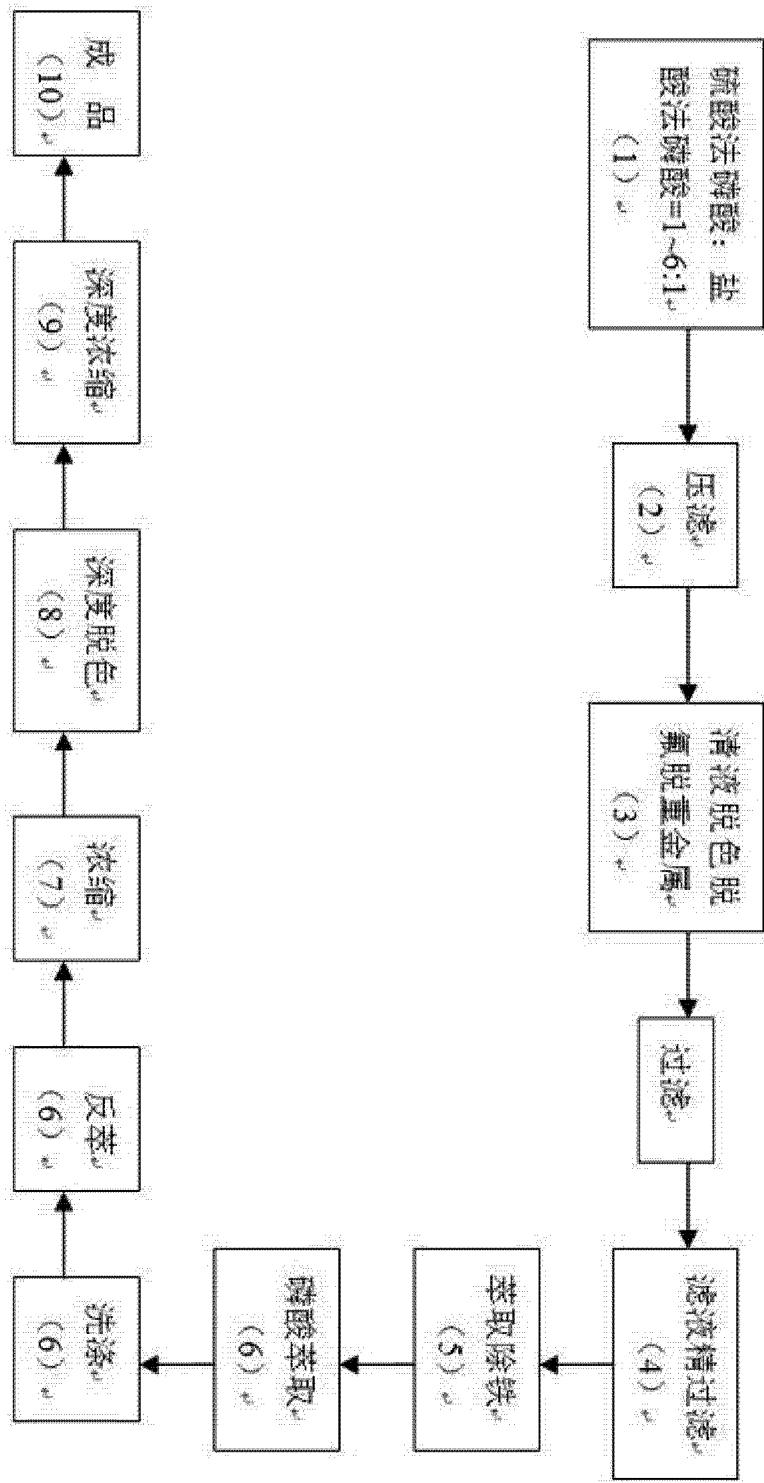


图 1