



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102674284 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201210203327. X

CN 101891504 A, 2010. 11. 24, 具体实施方

(22) 申请日 2012. 06. 20

式.

(73) 专利权人 瓮福(集团)有限责任公司

胡曾毅 等. 应用萃余酸生产粒状 MAP 的  
地址 550002 贵阳市市南路 57 号瓮  
实践. 《磷肥与复肥》. 2011, 第 26 卷 (第 2  
福国际 23 楼  
期), 37-39.

(72) 发明人 何浩明 王邵东 李红林 韩志明  
吴邦文

审查员 张攀

(74) 专利代理机构 贵阳中工知识产权代理事务  
所 52106

代理人 陈忠俊

(51) Int. Cl.

C01B 25/28 (2006. 01)

C05B 7/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4236911, 1980. 12. 02, 权利要求 1.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸  
一铵的方法

(57) 摘要

本发明公开一种用萃余酸生产工业磷酸一铵  
联产肥料级磷酸一铵的方法, 它是将萃余酸和氨  
按比例输送到反应器 A 中进行反应; 混合料浆进  
入反应缓冲槽中调节 pH 值同时加入改性剂, 并充  
分熟化, 使萃余酸中被富积的金属离子与氨生成  
含氟的稳定得枸溶性沉淀物; 滤液进入滤液缓冲  
槽, 滤渣进入滤渣再浆槽; 将滤液输送到浓缩、结  
晶、离心分离、干燥、包装等工序, 得到工业级磷酸  
一铵产品; 滤渣用粗磷酸再浆后和氨按比例输送到  
反应器 B 进行反应; 调节 pH 值在并将料浆输送到  
浓缩、造粒、干燥等工序, 得到肥料级磷酸一铵  
产品; 本发明方法将改性后的渣, 通过磷酸再浆  
后与氨反应即可生产肥料级磷酸一铵 (或磷酸二  
铵), 实现了萃余酸的分级利用。

1. 用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸一铵的方法,其特征在于它包括如下步骤:

- (1) 将萃余酸和氨按比例输送到反应器 A 进行反应;
- (2) 从反应器 A 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中,用氨或磷酸调节 pH 值在 4.0~4.5 范围内;
- (3) 向反应槽缓冲槽中同时加入氟硅酸、氟化铵改性剂,调节 F/(Fe、Al) 的原子比例为 4~6,总 F 含量与 SiF<sup>4-</sup> 中 F<sup>-</sup> 含量的比值为 1:0.7,并充分熟化,使萃余酸中被富积的金属离子与氨生成含氟的稳定的枸溶性沉淀物;
- (4) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到过滤机过滤,滤液进入滤液缓冲槽,滤渣进入滤渣再浆槽;
- (5) 将滤液输送到浓缩、结晶、离心分离、干燥、包装工序,得到工业级磷酸一铵产品;
- (6) 滤渣用粗磷酸再浆后和氨按比例输送到反应器 B 进行反应;
- (7) 从反应器 B 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中,用氨或磷酸调节 pH 值在 4.0~4.5 范围内;
- (8) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到浓缩、造粒、干燥工序,得到肥料级磷酸一铵产品。

2. 如权利要求 1 所述用萃余酸生产磷酸一铵的方法,其特征在于:第(2)步骤反应器 A 选用管式反应器或者选用微反应器。

3. 如权利要求 1 所述用萃余酸生产磷酸一铵的方法,其特征在于:第(6)步骤反应器 B 选用微反应器或者选用管式反应器。

## 用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸一铵的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷酸一铵生产的方法，特别涉及一种用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸一铵的方法。

### 背景技术

[0002] 用溶剂萃取法净化湿法磷酸生产净化磷酸（工业磷酸或食品磷酸），一般磷酸净化率在 50% 左右，即每生产一吨净化酸，就会产生一吨萃余酸，目前萃余酸主要用来生产磷酸二铵等农用化肥。相对于普通湿法磷酸，萃余酸 F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等阴离子因外加入净化药剂反应控制而含量较少，而 Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup> 等阳离子含量则成倍富积。

[0003] 直接用萃余酸代替普通湿法磷酸用于磷酸一铵生产装置上，会造成产品含氮水平低，料浆黏度高、反应困难、产品收率低，工艺设备管线易结垢等不良影响，专利申请号为 201010236496.4 《利用萃余酸生产粒状磷酸一铵的方法》公开了一种使用萃余酸与普通湿法磷酸混合生产粒状磷酸一铵的方法，该方法是用 P2O5 含量为 25% 普通湿法磷酸与萃余酸按照一定的配比，以此降低阳离子含量，为了增加最终产品的氮含量，将反应料浆中和度由原来的 0.95~1.02 提升到 1.05~1.25，用此方法生产的磷酸一铵能达到农用化肥质量标准，但需要用萃余酸与普通湿法磷酸混合按一定比例使用，品质偏低且不能满足全部用萃余酸生产磷酸一铵的工艺要求。

### 技术方案

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足，提供一种用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸一铵的方法，实现了萃余酸的分级利用。

[0006] 本发明提供的技术方案包括如下步骤：

[0007] (1) 将萃余酸和氨按比例输送到反应器 A 进行反应；

[0008] (2) 从反应器 A 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值在 4.0~4.5 范围内；

[0009] (3) 向反应槽缓冲槽中同时加入氟硅酸、氟化铵等改性剂，调节 F<sup>-</sup>/(Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>) 的原子比例为 4~6，总 F<sup>-</sup> 含量与 SiF<sub>4</sub><sup>2-</sup> 中 F<sup>-</sup> 含量的比值为 1:0.7，并充分熟化，使萃余酸中被富积的金属离子与氨生成含氟的稳定得构溶性沉淀物。

[0010] (4) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到过滤机过滤，滤液进入滤液缓冲槽，滤渣进入滤渣再浆槽；

[0011] (5) 将滤液输送到浓缩、结晶、离心分离、干燥、包装等工序，得到工业级磷酸一铵产品；

[0012] (6) 滤渣用粗磷酸再浆后和氨按比例输送到反应器 B 进行反应；

[0013] (7) 从反应器 B 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值在 4.0~4.5 范围内；

[0014] (8) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到浓缩、造粒、干燥等工序，得到肥料级磷酸一铵产品。

- [0015] 上述第(2)步骤反应器 A 可以选用管式反应器或者选用微反应器。
- [0016] 上述第(6)步骤反应器 B 可以选用微反应器或者选用管式反应器。
- [0017] 从以上技术方案可以看出，通过在缓冲槽中加入改性剂，过滤分离后可以得到纯净的磷酸一铵料液，通过浓缩、结晶、干燥后即可得到工业磷酸一铵产品，改性后的的渣，通过磷酸再浆后与氨反应即可生产肥料级磷酸一铵（或磷酸二铵），实现了萃余酸的分级利用。

### 具体实施方式

- [0018] 实施例 1：
- [0019] 用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸一铵的方法，包括如下步骤：
- [0020] (1) 将萃余酸和氨按比例输送到管式反应器 A 进行反应；
- [0021] (2) 从管式反应器 A 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值为 4.0；
- [0022] (3) 向反应槽缓冲槽中同时加入氟硅酸、氟化铵等改性剂，调节 F/ (Fe、Al) 的原子比例为 5，总 F 含量与 SiF<sup>4-</sup> 中 F<sup>-</sup> 含量的比值为 1:0.7，并充分熟化，使萃余酸中被富积的金属离子与氨生成含氟的稳定得构溶性沉淀物。
- [0023] (4) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到过滤机过滤，滤液进入滤液缓冲槽，滤渣进入滤渣再浆槽；
- [0024] (5) 将滤液输送到浓缩、结晶、离心分离、干燥、包装等工序，得到工业级磷酸一铵产品；
- [0025] (6) 滤渣用粗磷酸再浆后和氨按比例输送到管式反应器 B 进行反应；
- [0026] (7) 从管式反应器 B 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值在 4.0 范围内；
- [0027] (8) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到浓缩、造粒、干燥等工序，得到肥料级磷酸一铵产品；
- [0028] 工业磷酸一铵产品指标如下表：

[0029]

项 目	指 标
总有效养分 (N+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )， %≥	72.8
总 N 含量， %≥	11.5
水溶磷 (以 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 计)， %≥	58.5
水分 (H <sub>2</sub> O)， %≤	0.5
水不溶物含量， %≤	0.07

[0030] 肥料级磷酸一铵产品指标如下表：

[0031]

项 目	指 标
总有效养分 (N+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )， %≥	60
总 N 含量， %≥	11.1
有效磷 (以 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 计)， %≥	48.9
水分 (H <sub>2</sub> O)， %≤	2.4

[0032] 实施例 2：

[0033] 一种用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸一铵的方法，包括如下步骤：

- [0034] (1) 将萃余酸和氨按比例输送到微反应器 A 进行反应；  
 [0035] (2) 从微反应器 A 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值为 4.2；  
 [0036] (3) 向反应槽缓冲槽中同时加入氟硅酸、氟化铵等改性剂，调节 F/ (Fe、Al) 的原子比例为 5，总 F 含量与 SiF<sup>4-</sup> 中 F<sup>-</sup> 含量的比值为 1 : 0.7，并充分熟化，使萃余酸中被富积的金属离子与氨生成含氟的稳定得构溶性沉淀物。  
 [0037] (4) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到过滤机过滤，滤液进入滤液缓冲槽，滤渣进入滤渣再浆槽；  
 [0038] (5) 将滤液输送到浓缩、结晶、离心分离、干燥、包装等工序，得到工业级磷酸一铵产品；  
 [0039] (6) 滤渣用粗磷酸再浆后和氨按比例输送到管式反应器 B 进行反应；  
 [0040] (7) 从管式反应器 B 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值在 4.2 范围内；  
 [0041] (8) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到浓缩、造粒、干燥等工序，得到肥料级磷酸一铵产品；  
 [0042] 工业磷酸一铵产品指标如下表：

[0043]

项目	指标
总有效养分 (N+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )，% ≥	73.4
总 N 含量，% ≥	12.0
水溶磷 (以 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 计)，% ≥	60.5
水分 (H <sub>2</sub> O)，% ≤	0.2
水不溶物含量，% ≤	0.02

[0044] 肥料级磷酸一铵产品指标如下表：

[0045]

项目	指标
总有效养分 (N+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )，% ≥	60.8
总 N 含量，% ≥	11.6
有效磷 (以 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 计)，% ≥	49.2
水分 (H <sub>2</sub> O)，% ≤	3.4

[0046] 实施例 3：

- [0047] 一种用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸一铵的方法，包括如下步骤：  
 [0048] (1) 将萃余酸和氨按比例输送到管式反应器 A 进行反应；  
 [0049] (2) 从管式反应器 A 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值为 4.5；  
 [0050] (3) 向反应槽缓冲槽中同时加入氟硅酸、氟化铵等改性剂，调节 F/ (Fe、Al) 的原子比例为 6，总 F 含量与 SiF<sup>4-</sup> 中 F<sup>-</sup> 含量的比值为 1 : 0.7，并充分熟化，使萃余酸中被富积的金属离子与氨生成含氟的稳定得构溶性沉淀物。  
 [0051] (4) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到过滤机过滤，滤液进入滤液缓冲槽，滤渣进入滤渣再浆槽；  
 [0052] (5) 将滤液输送到浓缩、结晶、离心分离、干燥、包装等工序，得到工业级磷酸一铵产品；

[0053] (6) 滤渣用粗磷酸再浆后和氨按比例输送到微反应器 B 进行反应；

[0054] (7) 从微反应器 B 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值在 4.2 范围内；

[0055] (8) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到浓缩、造粒、干燥等工序，得到肥料级磷酸一铵产品；

[0056] 工业磷酸一铵产品指标如下表：

[0057]

项 目	指 标
总有效养分 ( $N+P_2O_5$ )，% ≥	72.5
总 N 含量，% ≥	11.5
水溶磷 (以 $P_2O_5$ 计)，% ≥	57.5
水分 ( $H_2O$ )，% ≤	0.8
水不溶物含量，% ≤	0.1

[0058] 肥料级磷酸一铵产品指标如下表：

[0059]

项 目	指 标
总有效养分 ( $N+P_2O_5$ )，% ≥	61.2
总 N 含量，% ≥	12.0
有效磷 (以 $P_2O_5$ 计)，% ≥	49.1
水分 ( $H_2O$ )，% ≤	2.0

[0060] 实施例 4：

[0061] 一种用萃余酸生产工业磷酸一铵联产肥料级磷酸一铵的方法，包括如下步骤：

[0062] (1) 将萃余酸和氨按比例输送到微式反应器 A 进行反应；

[0063] (2) 从微式反应器 A 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值为 4.5；

[0064] (3) 向反应槽缓冲槽中同时加入氟硅酸、氟化铵等改性剂，调节 F/ (Fe、Al) 的原子比例为 4，总 F 含量与  $SiF_4^-$  中 F<sup>-</sup> 含量的比值为 1:0.7，并充分熟化，使萃余酸中被富积的金属离子与氨生成含氟的稳定得枸溶性沉淀物。

[0065] (4) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到过滤机过滤，滤液进入滤液缓冲槽，滤渣进入滤渣再浆槽；

[0066] (5) 将滤液输送到浓缩、结晶、离心分离、干燥、包装等工序，得到工业级磷酸一铵产品；

[0067] (6) 滤渣用粗磷酸再浆后和氨按比例输送到微反应器 B 进行反应；

[0068] (7) 从微反应器 B 出来的混合料浆进入反应缓冲槽中，用氨或磷酸调节 PH 值在 4.5 范围内；

[0069] (8) 从反应槽缓冲槽出来的料浆输送到浓缩、造粒、干燥等工序，得到肥料级磷酸一铵产品；

[0070] 产品指标如下表：

[0071]

项 目	指 标
总有效养分 ( $N+P_2O_5$ )，% ≥	73.0
总 N 含量，% ≥	11.5
水溶磷 (以 $P_2O_5$ 计)，% ≥	59.5

水分(H <sub>2</sub> O), %≤	0.3
水不溶物含量, %≤	0.04

[0072] 肥料级磷酸一铵产品指标如下表：

[0073]

项 目	指 标
总有效养分 (N+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), %≥	60.2
总 N 含量, %≥	11.1
有效磷 (以 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 计 ), %≥	49.1
水分(H <sub>2</sub> O), %≤	2.4