

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00111330.5

[43] 公开日 2002 年 3 月 20 日

[11] 公开号 CN 1340457A

[22] 申请日 2000.9.1 [21] 申请号 00111330.5

[71] 申请人 山东鲁北企业集团总公司

地址 251909 山东省无棣县埕口镇

[72] 发明人 冯怡生 冯久田 刘希岗

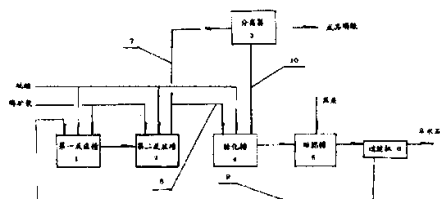
王玉瑞 吕天宝

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

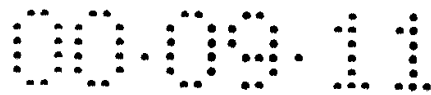
[54] 发明名称 一种磷酸生产工艺

[57] 摘要

一种磷酸生产工艺,采用两个反应槽,分二次投入磷矿浆和硫酸,在第一反应槽中磷矿浆与硫酸的投入量为其总量的 70-90%,磷矿浆、硫酸与返回磷酸的投料比为 1: 0.6~0.8: 1.0~2.5。反应液以 10-30% 的比例分流,直接进入转化槽参与二水石膏的转化反应。由此制取的磷酸浓度为 33~39%。 $P_2O_5$  的回收率达 99% 以上。转化液中加入焦炭粉作助滤剂可提高过滤机过滤能力 10~30%,生成的半水石膏中含  $P_2O_5$  0.05-2%、结晶水 4-8%,无需进行烘干即可用于生产硫酸和水泥。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

1. 一种制取磷酸的生产工艺，包括磷矿石分解、分解液分离、二水磷石膏转化和过滤等过程，其特征在于该方法有以下步骤：

1-1. 磷矿浆、硫酸和从过滤机返回的淡磷酸(9)按比例投入第一反应槽(1)进行分解反应；

1-2. 一次反应液进入第二反应槽(2)，并在第二反应槽中补加剩余的磷矿浆与硫酸，使之反应完全；

1-3. 二次反应后料浆的一部分料浆(8)分流到转化槽(4)，分流量为二次反应流出料浆总量的10-30%，其余部分(7)进入分离器(3)提取磷酸；

1-4. 由分离器分离出的二水磷石膏(10)、补加硫酸与从第二反应槽分流出来的部分反应料浆(8)进入转化槽(4)进行转化；

1-5. 转化液进入助滤槽(5)，加入焦炭粉混合后，送入过滤机(6)过滤分离，滤液(9)返回第一反应槽，滤饼为半水石膏生料作为制硫酸和水泥的原料使用。

2. 依照权利要求1所述的生产工艺，其特征在于步骤1-1中硫酸和磷矿浆的投入量为其投料总量的70-90%。

3. 依照权利要求1所述的生产工艺，其特征在于步骤1-4中硫酸的加入量为步骤1-1中硫酸投料量的5~15%。

4. 依照权利要求1所述的生产工艺，其特征在于在步骤1-1中，控制反应温度75~85℃，反应液中生成的 $P_2O_5$ 浓度为28~30%，液相 $SO_3$ 浓度为0.04-0.07g/L。

5. 依照权利要求1所述的生产工艺，其特征在于在步骤1-2中，控制反应温度70~80℃，反应液中生成的 $P_2O_5$ 浓度为30~35%，液相 $SO_3$ 浓度为0.03-0.05g/L。

6. 依照权利要求1所述的生产工艺，其特征在于在步骤1-4中，控制反应温度90~105℃，液相 $SO_3$ 浓度为0.07-0.09g/L。

7. 依照权利要求1所述的生产工艺，其特征在于步骤1-5中返回第一反应槽的滤液中 $P_2O_5$ 浓度为24-30%。

# 说明书

## 一种磷酸生产工艺

本发明涉及磷酸生产领域，是关于一种湿法磷酸生产工艺的改进。

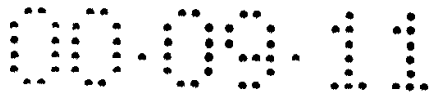
磷酸是一种重要的化工原料，其生产方法分湿法和热法两大类。典型的湿法制磷酸是用硫酸分解磷矿，所得的磷酸料浆经液固分离后获得磷酸和硫酸钙。根据条件不同，依据其生成硫酸钙所含结晶水的多少，湿法磷酸的生产方法又可分二水法、半水法、无水法、半水——二水法和二水——半水法。其中无水法至今没有实现工业化，半水法因操作要求高，故选用较少。二水法是当今磷酸生产的主要方法，其产量占磷酸总产量的80%以上，且装置规模已趋大型化。二水法存在两个缺点：其一是石膏晶格中存在 $\text{CaHPO}_4$ 的共晶现象， $\text{P}_2\text{O}_5$ 损失严重，回收率不高；其二是磷酸浓度不高，仅为30%左右。我国目前磷酸生产大部分采用二水法，只有少数使用半水法或半水——二水法，尚未见有使用二水——半水法。

本发明的目的在于提供一种可利用较低品位的磷矿制取高浓度磷酸、并可获得含磷量较低的高质量磷石膏，以适合生产硫酸和水泥的需要。

本发明的解决方案是分两步投入磷矿浆与硫酸，并将反应料浆一部分直接分流到转化槽中参与二水石膏的转化。本发明采用了以下生产工艺：

1. 磷矿浆、硫酸和从过滤机6返回的淡磷酸9，按比例投入第一反应槽1中进行分解分应。其投料比(重量比)为：磷矿浆：硫酸：返回磷酸 = 1: (0.6 ~ 0.8): (1.0 ~ 2.5)。磷矿与硫酸的摩尔比为1:5。在第一反应槽中磷矿浆、硫酸的投入量为其投料总量的70-90%，控制反应温度75-85℃，液固比为2.3 ~ 2.6、液相中 $\text{SO}_3$ 浓度为0.04-0.07g/L，反应液相中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 生成浓度为28-30%。

2. 一次反应液进入第二反应槽2，并在第二反应槽中补加剩余磷矿浆与硫酸，使之反应完全。在第二反应槽中控制反应温度70-80℃、液固比为2.3-2.7，液相中 $\text{SO}_3$ 浓度0.03 ~ 0.05g/L，反应液相中 $\text{P}_2\text{O}_5$



## 说 明 书

生成浓度为30~35%。

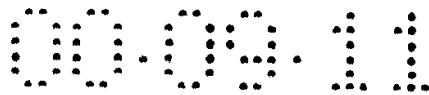
3. 二次反应后的料浆，一部分料浆8被分流到转化槽4，其分流量为二次反应后流出料浆总量的10~30%，其余部分7进入分离器5提取成品磷酸，磷酸产品浓度为 $P_2O_5$ 33-39%。

4. 由分离器分离出的二水磷石膏10和从第二反应槽流出二次反应料浆的分流部分料浆8，进入转化槽4，并补加部分硫酸，通入蒸汽，进行转化反应。硫酸的补加量为投入第一反应槽中硫酸量的5-15%。在转化槽中控制温度为90-105℃，液固比为2.5~3，液相 $SO_3$ 浓度为0.07~0.09g/L，此时液相中 $P_2O_5$ 浓度为24~30%左右。

5. 转化液进入助滤槽5，加入焦炭粉，其加入量与石膏的比例为1:16~30，混匀后送入过滤机6过滤分离，滤液9( $P_2O_5$ 浓度为24~30%)返回第一反应槽，滤饼即为半水石膏生料，其结晶水含量为4-8%、吸附水为18-20%左右，自然水化为二水石膏后，其吸附水仅为5-10%，可作为生产硫酸和水泥的原料，也可做石膏板及其它建筑材料。

本发明的一个重要特征在于在两个反应槽中分两次投入磷矿浆和硫酸进行分解反应，在第一反应槽中投入70-90%的磷矿浆与硫酸，可以控制较低的 $P_2O_5$ 浓度和尽可能高的游离硫酸浓度，以便获得良好结晶条件，减少 $P_2O_5$ 的共晶损失；在第二反应槽中补加部分磷矿浆和硫酸，可以控制槽内有较高的 $P_2O_5$ 浓度(达到30~35%)，并保持了良好的石膏结晶成长条件，石膏结晶粗大、均匀，具有良好的过滤性能。由此减少了 $P_2O_5$ 的共晶的损失和水溶性 $P_2O_5$ 的损失，未分解的 $P_2O_5$ 降低，提高了 $P_2O_5$ 的收率，因此可以使用中品位磷矿来生产高浓度磷酸。

本发明的另一个重要特点是从第二反应槽反应完成后流出的料液，一部分被直接分流进入转化槽，参与由离心机分离出的二水合石膏的转化反应。在这一步骤中也补加了适量的硫酸，使得转化槽的液相有较高浓度的硫酸和磷酸，形成了稳定二水石膏向半水石膏转化的条件，既促进转化过程和半水石膏结晶的长大，并且可以防止半水石膏的“过度脱水”。



## 说 明 书

本发明的再一个重要特点是转化后的半水石膏，在过滤之前，在助滤槽中加入了一些焦炭粉。多孔性的焦炭颗粒可以吸附料浆中存在的氟硅酸等组分，使滤料的孔隙度增加，从而提高了半水石膏的过滤速度，使过滤机的生产能力提高10~30%。

下面再结合附图对本发明工艺流程作进一步说明。

附图1是本发明磷酸生产工艺流程示意图。

图1中，磷矿浆、硫酸和从过滤机6返回的淡磷酸9一起进入第一反应槽1进行分解反应，反应时间约1.5-2小时，磷矿浆与硫酸的加入量分别占其投料总量的80%左右。一次反应液进入第二反应槽之中，并在第二反应槽中补加部分磷矿浆与硫酸使反应完全，反应时间约1.5-2小时，磷矿浆与硫酸的补加量分别占其投料总量的20%左右。二次反应完全后的料浆，分流一部分料浆8到转化槽4，其余部分料浆7进入分离器3，得到 $P_2O_5$ 浓度为33-39%的成品磷酸。从分离器5中分离出的二水石膏10进入转化槽4，与分流的二次反应后的料浆8混合，并补加适量硫酸进行转化反应，此时二水石膏在这里转化成半石膏，反应时间约40~60分钟。转化液进入助滤槽5，并加入焦炭粉，混匀后送入过滤器6过滤，滤液中含有24-30% $P_2O_5$ 的淡磷酸返回第一反应槽，滤饼为半水石膏，其中含结晶水4-8%、吸附水18-20%，含有 $P_2O_5$  0.05~0.2%，作为生产硫酸和水泥的原料，也可作石膏板及其它建筑材料。

本发明的优点是很明显的，本发明采用两个反应槽分二次投入磷矿浆和硫酸，并将反应后的料液一部分直接分流到转化槽中参与二水石膏的转化。从而提高了 $P_2O_5$ 的收率，其回收率可达99%以上，并可获得高质量的半水石膏，其 $P_2O_5$ 含量为0.05-2%，结晶水含量为4-8%，吸附水含量19%左右。半水石膏自然水化后，无需烘干即可用于生产硫酸和水泥。滤料中加入焦炭粉作为助滤剂，提高了过滤机的生产能力，降低了能耗，具有明显的经济效益与社会效益。

下面再用几个实施例对本发明作进一步说明，当然决不局限于这几个实例之中。

实施例1.

## 说明书

进料磷矿浆与硫酸的摩尔比为1:5, 磷矿浆、硫酸、返回淡磷酸的投料比为1:0.75:1.6, 返回淡磷酸的浓度为27.1%。

第一反应槽加磷矿浆71%份, 加硫酸72%份, 反应温度79℃,  $\text{SO}_3$ 含量0.064g/L, 液固比2.55, 含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 28.9%, 反应时间1.8小时。

第二反应槽加磷矿浆29%份, 加硫酸28%, 反应温度74℃,  $\text{SO}_3$ 0.038g/L, 液固比2.59, 含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 33.1%, 反应时间1.6小时。

转化槽温度为96℃,  $\text{SO}_3$ 0.079g/L, 液固比2.77,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 27.4%, 反应时间54分钟。

进分离器料浆比例为72%, 成品磷酸浓度为37.14%,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 回收率为99.1%, 半水石膏中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量为0.13%, 含结晶水6.78、吸附水19.16%。

## 实施例2

进料磷矿浆与硫酸的摩尔比为1:5, 磷矿浆、硫酸、返回淡磷酸的投料比为1:0.68:1.4。

第一反应槽中加磷矿浆78%份, 硫酸80%份, 反应温度83℃,  $\text{SO}_3$ 含量0.053g/L, 液固比2.41, 含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 29.1%, 反应时间2小时。

第二反应槽中加磷矿浆22%份, 硫酸20%份, 反应温度78℃,  $\text{SO}_3$ 含量0.031g/L, 液固比2.57, 含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 34.3%, 反应时间1.6小时。

转化槽温度94℃,  $\text{SO}_3$ 0.067g/L, 液固比2.91, 含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 28.3%, 反应时间1小时。

进分离器料浆比例77%, 成品磷酸浓度为38.03%,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 回收率为99.4%, 半水石膏中含 $\text{P}_2\text{O}_5$ 0.08%、含结晶水7.13%、吸附水18.94%。

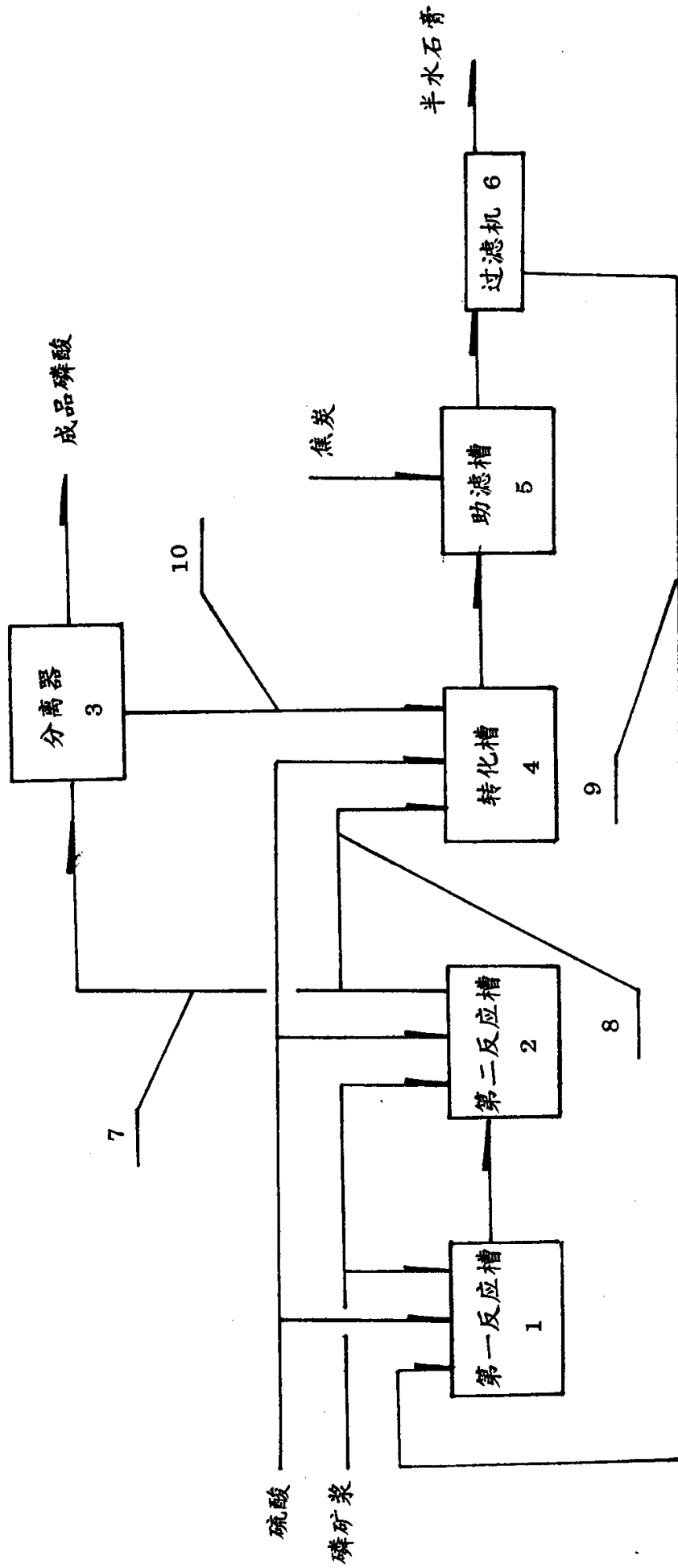


图1