

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96116483.2

[45]授权公告日 1999年8月4日

[11]授权公告号 CN 1044460C

[22]申请日 96.8.23 [24]颁证日 99.7.2
 [21]申请号 96116483.2
 [73]专利权人 四川绵竹龙蟒矿物质饲料集团有限公司
 地址 618200 四川省绵竹县城南高尊寺
 共同专利权人 华东理工大学
 [72]发明人 范先国 庞玉军 李家权
 周晓葵 陈 葵 王大为
 [56]参考文献
 GB2132996 1984. 7. 18 C01B25/32
 SU1792914 1993. 2. 7 C01B25/32
 US3427125 1969. 2. 11 C01B25/32
 US5427756 1995. 6. 27 C01B25/32
 审查员 倪 骏

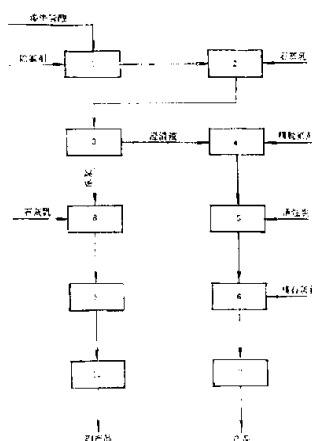
[74]专利代理机构 华东理工大学专利事务所
 代理人 盛志范

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种牙膏级磷酸氢钙的生产方法

[57]摘要

本发明公开了一种牙膏级磷酸氢钙的生产方法,它主要包括以下步骤:(1)湿法磷酸的脱氟处理,经处理后的磷酸中的 $P_2O_5/F \geq 300$; (2)脱氟磷酸加入石灰乳进行中和除杂,直至溶液的 $pH=3.0 \sim 3.5$ 止,澄清分离得到清液和稠浆两部分;(3)将稠浆进一步用石灰中和至 $pH=5.5 \sim 7.0$,离心、干燥得到饲料级磷酸氢钙;(4)将清液进行精脱氟,脱色处理,得到澄清透明的“ $Ca(H_2PO_4)_2 - H_3PO_4 - H_2O$ ”溶液;(5)用精石灰乳中和上述溶液,得到磷酸氢钙沉析物,再经常规的后处理工序加工,制得牙膏级磷酸氢钙产品。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1.一种牙膏级磷酸氢钙的生产方法,其特征在于该方法包括如下步骤:

- (1) 湿法磷酸的脱氟处理,所用脱氟剂包括下列之一种: ①钾盐,选自氯化钾、碳酸钾、硫酸钾及其混合物,其用量为理论量的 120 ~ 150%(wt)
②钾盐 + 活性硅,活性硅选自活性 SiO_2 、硅酸钠、硅酸钾及其混合物;
- (2) 磷酸溶液的中和反应,用含 CaO 为 8 ~ 12%(wt%)的石灰乳中和至 pH 为 3.0 ~ 3.5,然后澄清 4 ~ 10 小时分离出清液;
- (3) 磷酸溶液的脱色处理,在澄清分离所得的上部清液中加入活性炭,活性炭用量为 4 ~ 6 gk/m^3 溶液,然后过滤,得澄清透明的 “ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ” 溶液;
- (4) 在(3)所得的溶液中加入石灰乳进行主中和反应,石灰乳的 CaO 含量为 6 ~ 12%(wt%),反应温度为 40 ~ 50 $^\circ\text{C}$,终点 pH 值为 5.5 ~ 6.5,然后经常规后处理得牙膏级磷酸氢钙。

2.如权利要求 1 所述的一种牙膏级磷酸氢钙的生产方法,其特征在于步骤(2)和(3)之间增加精脱氟步骤,所用精脱氟剂为活性氧化铝(Al_2O_3)或天然沸石,其用量为 8 ~ 12 gk/m^3 ,搅拌吸附 3 ~ 5 小时。

说明书

一种牙膏级磷酸氢钙的生产方法

本发明涉及一种以湿法磷酸为原料生产牙膏级磷酸氢钙的方法。

众所周知,磷酸氢钙是一种优质的牙膏用摩擦剂,现有的生产工艺主要有以下几种。

1. 骨炭法:以炼胶付产品骨渣为原料,用盐酸萃取得到清液部分,再用纯碱中和得磷酸氢钙料浆,经漂洗、分离、干燥、磨碎得牙膏级产品。该法因骨炭中有机杂质较多,当骨渣炭化不完全时,产品质量、尤其是色泽很难达到要求。此外该工艺比较复杂,反应时间长、产量低、设备腐蚀与环境污染问题较为严重,有被淘汰的趋势。

2. 复分解法:热法磷酸与纯碱反应,制得合格的磷酸钠溶液,再与氯化钙反应,得二水磷酸氢钙料浆,经漂洗,分离干燥、磨碎得牙膏级产品。该法的缺点:原料利用率低,生产成本低,腐蚀与环境污染问题亦较严重。

3. 直接中和法:以热法磷酸为原料,经稀释、脱色等预处理后直接与方解石粉或精制的石灰乳进行中和反应,料浆再经添加稳定剂、漂洗、分离、干燥、粉碎等常规后处理工序,得到牙膏级产品。该法与上述二种方法相比是目前较为经济的生产方法,但受原料热法磷酸不断涨价的影响,生产成本亦在不断提高,使用该法生产企业陷入进退两难的困境,影响了磷酸氢钙型牙膏在我国的推广和普及,为此,产业部门希望科技工作者另觅蹊径,提供一种价廉易得,并切实可行的生产牙膏级磷酸氢钙的新方法。

本发明的目的,在于满足产业部门的上述要求,克服现有技术的上述缺点,提供了一种以湿法磷酸为原料,通过综合利用或深度开发,达到经济地生产牙膏级磷酸氢钙的方法。

本发明构思是这样的:

发明人在长期从事磷化物研究工作的基础上,设想利用价廉易得的湿法磷酸来生产牙膏级磷酸氢钙,并在获得牙膏级磷酸氢钙的同时,获得副产物—饲料级磷酸氢钙,即通过净化湿法磷酸的过程中获得副产物来降低牙膏级磷酸氢钙的生产成本,使本发明的方法具有广泛的工业发展前景。

本发明是通过如下技术方案来实现的：

当以湿法磷酸为原料时，其技术关键在于解决湿法磷酸的脱氟与深度净化问题，从而获得纯净的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液，之后就可以方便地按照现有技术用上述纯净的溶液生产牙膏级磷酸氢钙产品。

下面就有关湿法磷酸的脱氟与深度净化问题分别阐述如下：

A、湿法磷酸的脱氟处理：

要想由湿法磷酸来制取合格的牙膏级磷酸氢钙产品，其中脱氟是首要解决的一大技术难题。由于湿法磷酸的来源不同，因而氟的存在形式和特征有很大的差异，为此发明人根据自己的实践提出三种脱氟技术。

1. 当湿法磷酸中的 F 全部以 H_2SiF_6 形态存在时，只要加入钾盐（作为除氟剂），使溶液中的氟离子以 K_2SiF_6 的形式沉淀除去，可以满足磷酸中 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F} \geq 300$ (wt/wt, 下同) 的要求。所说的钾盐的加入量为理论量的 120~150% (重量比, 以下同)，所说钾盐是氯化钾、碳酸钾、硫酸钾或它们的混合物。

2. 当湿法磷酸中的 F 以 H_2SiF_6 和 HF 两种形式存在时，则必须同时加入活性硅化物和钾盐（作为除氟剂），类似于(1)所述的方法获得良好脱氟效果，可以满足磷酸中 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F} \geq 300$ 的要求。其中所说的活性硅化物是活性 SiO_2 、硅酸钠、硅酸钾或它们的混合物。

3. 顺便指出当湿法磷酸的 F，除了以上述形式存在外，还存在其它形式时，可采用本专利申请人的另一专利申请中所公开的方法，即钾盐一次除氟—氟化物活化—活性硅二次除氟的组合方法，同样可以满足磷酸中 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F} \geq 300$ 的要求（由于此法还有其自身的特点，因而另有专利申请公开，故这里叙述从略）。

B、磷酸溶液的中和反应净化处理

为了除去磷酸中的其他杂质离子，在精脱氟之前，采用石灰乳调节脱氟磷酸溶液的 PH 至 3.0~3.5 (或称中和反应除杂处理)，在此 PH 条件下，一方面磷酸中残留的 Fe、Al 等金属离子及非金属离子以磷酸盐的形式沉析，并与部分 $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共沉淀方式一起除去（沉淀物以后通过进一步处理，获得饲料级磷酸氢钙的副产物），另一方面，磷酸中残留的氟进一步以 CaF_2 的形式被沉析除去，并使磷酸的净化深度达到 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F} \geq 3000$ 。若产业部门仅需要生产普通牙膏级磷酸氢钙产品时（即仅要求磷酸氢钙中 F 含量 $\leq 0.015\%$ 时），中和反应净化处理后的磷酸已符合该产品对氟含量的质量要求，故不再进行精脱氟处理。

C、湿法磷酸的进一步精脱氟处理

通过上述初步脱氟处理的磷酸（简称脱氟磷酸），当产业部门需要生产优质型牙膏级磷酸氢钙产品时，即要求磷酸氢钙中的氟离子 $\leq 0.005\%$ 时，还需要进一步精脱氟处理。发明人经过实验研究提出了将经中和反应净化处理的磷酸溶

液通过活性氧化铝(Al_2O_3)或天然沸石进行深度净化脱氟,可将磷酸净化至 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F} \geq 10000$,满足制取优质型牙膏级磷酸氢钙的要求。精脱氟剂:活性氧化铝或天然沸石的用量按每立方米磷酸溶液 $8 \sim 12\text{kg}$ 加入。一般来说如磷酸溶液前二步脱氟处理好,则精脱氟剂用量就少。

D、磷酸溶液的吸附脱色处理

由于湿法磷酸中不可避免地存在有机色素杂质,中和反应净化处理或精脱氟后的磷酸溶液,还必须通过活性炭吸附脱色处理,这样保证获得优质的洁白牙膏级磷酸氢钙产品。活性炭的用量为 $4 \sim 6\text{kg}/\text{m}^3$ 溶液(处理的磷酸溶液)。

总之,湿法磷酸通过上述脱氟与深度净化处理可获得纯净的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液。然后将此溶液再与精制的石灰乳溶液进行中和反应,可获得本发明所说的优质的牙膏级磷酸氢钙产品。上述所说的湿法磷酸,宜取 P_2O_5 的含量 $\geq 17\%$ (wt)的湿法磷酸。

综合以上所述可见:本发明与现有技术相比,具有如下优点:

1. 以湿法磷酸为原料,不仅价廉易得,而且由于采用原料净化与副产物饲料级磷酸氢钙生产工艺相结合的方法,从而比较经济地解决了原料磷酸的深度净化问题。

2. 由于原料磷酸的深度净化,因而可获得优质的洁白的牙膏级磷酸氢钙产品。

3. 虽然按照本发明的技术方案,生产优质牙膏级磷酸氢钙产品时,湿法磷酸中的总磷利用率仅为 $30 \sim 50\%$ (其余磷进入副产物饲料级磷酸氢钙中),但由于饲料级磷酸氢钙是一个十分大宗的产品,按照本发明的技术方案,可以方便地建成十万吨级以上的装置,因而牙膏级磷酸氢钙产品的产量不会受到限制,相反,由于湿法磷酸获得了合理的综合利用,增加了湿法磷酸深度加工的附加值,使本发明开拓的工艺路线很快地进入工业化。

以下结合附图进一步阐明本发明的内容。

附图为生产优质牙膏级磷酸氢钙及副产饲料级磷酸氢钙的工艺流程简图。

其中:

主产品工艺流程主要包括下列工序:

- 1——脱氟反应器;
- 2——中和反应槽;
- 3——澄清器;
- 4——精脱氟反应器;
- 5——脱色器;

6——主中和反应器；

7——后处理工艺装置；

副产品工艺流程，除了上述 1, 2, 3 共有工序外，还包括下列主要工序：

8——中和反应器；

9——离心设备；

10——干燥设置。

按照附图展示的工艺流程将本发明的内容描述如下：

1. 先将湿法磷酸置于脱氟反应器 1 中，根据原料的来源及组分的不同（由分析测定），加入不同的除氟剂（如加入钾盐或钾盐+活性硅等）生成 K_2SiF_6 絮凝沉淀（可通过过滤除去 97% 以上的氟离子），使溶液中的 $P_2O_5/F \geq 300$ 。

其钾盐加入量为理论量的 120~150%。

2. 然后将脱氟后的湿法磷酸，送至中和反应槽 2 中，用含 CaO 为 8~12% wt 的石灰乳进行中和反应，至溶液的 $PH=3.0 \sim 3.5$ 止，在此 PH 条件下，一方面溶液中的部分磷酸与钙反应生成磷酸氢钙沉淀，同时残留在磷酸中的铁、铝等金属杂质离子，以及非金属杂质离子，以磷酸盐的形式絮凝沉析，并随磷酸氢钙共沉淀而被除去；另一方面磷酸中残留的氟进一步以 CaF_2 的形式被沉析除去，使磷酸净化至 $P_2O_5/F \geq 3000$ 。

3. 将上述含有固体沉淀物的溶液导入澄清器 3 中，经 4~10hr 澄清分离。

4. 来自澄清器 3 上部的澄清液导入精脱氟反应器 4 中，在精脱氟反应器中，根据生产产品不同品质要求，可以加入不同的精脱氟剂。所用的精脱氟剂为活性氧化铝或天然沸石。在精脱氟反应器中，通过搅拌吸附 3~5hr 后过滤，获得含 $P_2O_5/F \geq 10000$ 的滤液。

5. 将上述滤液送至脱色器 5 中，加入活性炭搅拌脱色 1.5~3.0hr，可将滤液中残留的有机色素吸附除去，经过滤可获得澄清透明无色的“ $Ca(H_2PO_4)_2 - H_3PO_4 - H_2O$ ”溶液。

6. 将上述溶液送至不锈钢主中和槽 6 中，在高速搅拌下缓慢加入精石灰乳进行主中和反应至物系的 $PH=5.5 \sim 6.5$ ，并控制反应物系的温度 $40 \sim 50^\circ C$ ，经验表明加灰时间宜 ≥ 50 分钟，反应结束后，物系导入常规后处理工艺装置 7 中。所说的精石灰乳为含 CaO 量 6~12% (wt) 的溶液。

7. 在后处理工艺装置中（后处理工艺装置均系生产牙膏级磷酸氢钙的常规工艺，它主要包括在搅拌下加入稳定剂、漂洗、离心脱水、气流干燥、粉碎、筛分等步骤），获得牙膏级磷酸氢钙产品。

8. 副产物—饲料级磷酸氢钙的生产工艺：

由澄清器 3 下部放出的稠浆，导入中和反应器 8 中，然后在搅拌下加入石灰

乳中和调节物系的 $\text{PH}=6.0\sim 7.0$,使物系中的磷酸全部形式磷酸氢钙沉淀,再经离心、干燥等装置处理后制得饲料级磷酸氢钙产品。顺便指出副产品的生产工艺为本发明工艺的合理性提供了支持,但它不是本发明的核心,因为任何从事磷化物开发的工作者,都会这样考虑综合利用问题的。

下面结合实施例进一步阐明本发明的内容。为了行文方便,所说的实施例仅以中试放大操作实例为代表,我们想信有关的工程技术人员,可以按照本发明构思能据一返三地实现本发明的,故实施例本身并不限制本发明的保护范围。

实 施 例 1

生产普通牙膏级磷酸氢钙产品:

①取工业湿法磷酸 1m^3 (其中含: P_2O_5 250g/L, F 17.2g/L, Al_2O_3 0.8g/L, Fe_2O_3 1.8g/L)置于脱氟反应器中,加入脱氟剂 KCl 30kg、硅酸钠(水玻璃,含 SiO_2 28%wt)5kg,于 30°C 下搅拌反应 2hr,湿法磷酸中所含的 F 有 97%以上以 K_2SiF_6 形式沉淀析出,过滤除去沉淀物,所得清液(即脱氟磷酸)中所含的氟浓度已下降至 0.51g/L,此时 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F}$ 的比值已达 490。

②将上述脱氟磷酸泵入中和反应槽中,然后加入含 CaO 为 100g/L(接近含 CaO 为 10%wt)的石灰乳,直至中和反应终点 $\text{PH}=3.1\sim 3.3$ 止,在此 PH 条件下,一方面脱氟磷酸中所含的铁、铝等金属离子以及非金属离子均以磷酸盐的形式絮凝沉析,并伴随部分磷酸氢钙共沉淀而被除去;另一方面脱氟磷酸中的残留的氟进一步以 CaF_2 形式被沉析除去。

③将②所得的含固物系泵入澄清器中,澄清分离 4hr 以上(一般宜澄清 6~8hr),上部得到清液 1.2m^3 (其中含 P_2O_5 85g/L, F 0.027g/L, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F}=3148$),下部得到稠浆 0.85m^3 ,可直接泵至中和反应器中,副产饲料级磷酸氢钙。

④将③所得的上部清液 1.2m^3 泵入脱色器中,然后加入 5kg 活性炭,搅拌脱色 1.5hr,过滤得到 1.2m^3 澄清透明的脱色清液,即“ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ”溶液。

⑤将④所得到的脱色清液泵入主中和反应器中,然后将精制的石灰乳溶液(含 CaO 80g/L,接近浓度 8%wt)在高速搅拌下加入脱色清液中,加入的速度以控制物系的反应温度维持在 $45\sim 50^\circ\text{C}$ 之间,直至物系的反应终点 $\text{PH}=5.8\sim 6.2$ 止,再经稳定化处理,以及漂洗、离心、干燥、粉碎等常规工艺操作后,获得 220kg 普通牙膏级磷酸氢钙产品,其中含有 P_2O_5 41.5%wt, F 0.013%wt, Ca 23.4%wt,白度为 95.3%,其余指标均符合 ZBG 12023-90 标准要求,顺便指出,漂洗和离心所得的残液,因均含有 P_2O_5 ,故应泵至中和反应器中,副产饲料级磷

酸氢钙。

⑥在中和反应器中(本发明的辅助工艺),加入来自③的下部稠浆 0.85m^3 ,以及漂洗离心所得的残液,用石灰乳中和反应至 $\text{PH}=6.5\sim 6.8$,再经离心、干燥等后处理操作后,获得 405kg 饲料级磷酸氢钙副产品(其中含 P_2O_5 $39\%\text{wt}$, F $0.165\%\text{wt}$)。

在本实施例中,牙膏级磷酸氢钙产品中所含的 P_2O_5 占湿法磷酸中总 P_2O_5 的比率为 36.5% 或简称收率为 36.5% ,饲料级磷酸氢钙副产品收率为 63.2% 。

实 施 例 2

生产优质牙膏级磷酸氢钙产品:

①先按实施例 1 中的①~③相同的方法操作,获得上部清液 1.2m^3 (其中含 P_2O_5 85g/L , F 0.027g/L , $\text{P}_2\text{O}_5=3148\text{wt/wt}$)。

②将上述的清液泵入精脱氟反应器中,然后加入 10kg 沸石吸附剂,于 30°C 下,搅拌吸附 2hr ,过滤得到滤液,其中含有: P_2O_5 83g/L , F 0.005g/L , $\text{P}_2\text{O}_5/\text{F}=16600$ 。

③将上述滤液泵入脱色器中,并按实施例 1 中④相同的方法操作,得到 1.2m^3 澄清透明的脱色清液,即得到纯净的“ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ”溶液。

④将上述的脱色清液泵入主中和反应器中,并按实施例 1 中⑤相同的方法操作,获得 215kg 优质的牙膏级磷酸氢钙产品,其中含有 P_2O_5 $41.3\%\text{wt}$, F $0.003\%\text{wt}$, Ca $23.5\%\text{wt}$,白度为 95.6% ,其余指标均符合 ZBG 12023-90 标准要求。

说明书附图

