

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 25/234 (2006.01)

C05B 7/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610021637.4

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441502C

[22] 申请日 2006.8.24

[21] 申请号 200610021637.4

[73] 专利权人 四川川大中德环保技术有限公司
地址 610065 四川省成都市一环路南一段
24 号:四川大学西区 386 信箱

[72] 发明人 李 军 钟本和 李艳凤 雷 婷

[56] 参考文献

CN 1076680A 1993.9.29

CN 1483666A 2004.3.24

CN 1258636A 2000.7.5

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 成都科海专利事务有限责
任公司

代理人 黄幼陵

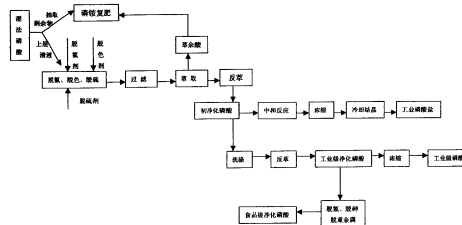
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

湿法磷酸分级利用的方法

[57] 摘要

一种湿法磷酸分级利用的方法，(1)抽提湿法磷酸的上层清液制备成初净化磷酸；(2)将步骤(1)制备的初净化磷酸的一部分用于生产工业磷酸盐；(3)将初净化磷酸的另一部分制备成工业级净化磷酸；(4)抽提后余下的湿法磷酸采用磷铵生产工艺制备磷铵复肥。除上述工艺外，还可继续分级，即将所制备的工业级净化磷酸的一部分进行浓缩生产工业级磷酸，其余部分脱氟、脱砷、脱重金属处理获食品级净化磷酸；将所制备的食品级净化磷酸分为三部分，其中一部分进行浓缩生产食品级、医药级磷酸，一部分用于生产食品磷酸盐，一部分用于生产电子级磷酸。此种方法可减少设备投资并便于根据市场的需要及时调整产品的种类和产量。



1、一种湿法磷酸分级利用的方法，其特征在于：

(1) 抽提湿法磷酸的上层清液脱氟、脱色、脱硫处理并过滤后进行萃取、反萃制备成初净化磷酸，

(2) 将步骤(1)制备的初净化磷酸的一部分采用中和反应、料浆浓缩、冷却结晶的工艺流程生产工业磷酸盐，

(3) 将步骤(1)制备的初净化磷酸的另一部分采用洗涤、反萃的工艺流程制备工业级净化磷酸，

(4) 抽提后余下的湿法磷酸和萃余酸采用磷铵生产工艺制备磷铵复肥。

2、根据权利要求1所述的湿法磷酸分级利用的方法，其特征在于将所制备的工业级净化磷酸的一部分进行浓缩生产工业级磷酸，将所制备的工业级净化磷酸的另一部分脱氟、脱砷、脱重金属处理获食品级净化磷酸。

3、根据权利要求2所述的湿法磷酸分级利用的方法，其特征在于将所制备的食品级净化磷酸分为三部分，其中一部分进行浓缩生产食品级、医药级磷酸，一部分采用中和反应、料浆浓缩、冷却结晶、离心分离的工艺流程生产食品磷酸盐，一部分采用多级结晶法生产电子级磷酸。

4、根据权利要求3所述的湿法磷酸分级利用的方法，其特征在于采用多级结晶法生产电子级磷酸是将食品级净化磷酸在 230~440℃高温浓缩至质量浓度 90~120% P_2O_5 ，然后冷却至 0~20℃结晶出磷酸晶体，过滤得磷酸晶体，将得到的磷酸晶体加热熔化，采用上述工艺参数再高温浓缩、冷却结晶、过滤，重复至少3次即可获电子级磷酸。

湿法磷酸分级利用的方法

技术领域

本发明属于湿法磷酸净化和湿法磷酸应用领域，特别涉及一种用湿法磷酸制备工业级、食品级、电子级磷酸及复合肥料、工业磷酸盐、食品磷酸盐的方法。

背景技术

《磷酸、磷肥和复混肥料》(主编 江善襄, 化学工业出版社, 1999年3月)一书中介绍了法国罗纳-普朗克公司所采用的生产工业级磷酸和食品级磷酸的溶剂萃取法——Central Liqueur 流程(见该书 P₄₂₉~P₄₃₀), 该流程以含 40~50%P₂O₅ 的湿法磷酸为原料, 工艺步骤包括澄清、脱色、萃取、洗涤、用水反萃取、反萃取后的酯相再用盐水反萃、净化酯脱砷、二效蒸发浓缩、脱氟。

中国专利 ZL 03117850.2 公开了一种用湿法磷酸制备工业级磷酸和食品级磷酸的方法, 制备工业级磷酸的工艺步骤依次包括预处理、脱硫、过滤分离、萃取、深脱硫、洗涤、反萃和浓缩; 制备食品级磷酸的方法, 其工艺步骤是在上述制备工业级磷酸的工艺步骤的基础上增加深脱氟工序, 深脱氟工序放在反萃工序之后。

中国专利 ZL 92106621.X 公开了一种磷酸二铵的生产方法, 其工艺步骤为: a、稀磷酸和氨进行一次中和反应, 使中和度达到 1.1~1.2; b、料浆浓缩; c、浓缩后的料浆与氨进行二次中和反应, 使料浆中和度提高到 1.5~1.8; d、将二次中和反应后的料浆送至喷浆造粒干燥机进行造粒、干燥。

磷酸盐的制备通常用碱与磷酸中和, 反应后结晶、干燥得最终产品。中国专利 ZL 99127183.1 公开了一种生产磷酸盐的方法, 该方法以粗磷酸为原料, 萃取-反萃交替进行, 反萃相得到的为磷酸盐溶液, 加热至 80~150℃使其中溶解的有机相蒸发回收, 反萃相再加入碱液或纯磷酸精调, 即得到磷酸盐。

上述内容表明, 就现有技术而言, 用湿法磷酸制备复合肥料及工业级和食品级磷酸、磷酸盐均是采用一套独立的工艺流程生产一种产品, 其不足之处在于: 1、生产一种产品则需要一套完整的设备, 若生产多种产品则需要多套完整设备, 这样势必增大设备投资, 占用更多土地; 2、使企业难于根据市场的需要及时调整产品的种类和产量。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足, 提供一种湿法磷酸分级利用的方法, 采用

此种方法，可减少设备投资并便于根据市场的需要及时调整产品的种类。

本发明所述湿法磷酸分级利用的方法，其技术方案如下：

(1) 抽提湿法磷酸的上层清液（杂质含量低）脱氟、脱色、脱硫处理并过滤后进行萃取、反萃，制备成初净化磷酸；

(2) 将步骤（1）制备的初净化磷酸的一部分采用中和反应、料浆浓缩、冷却结晶的工艺流程生产工业磷酸盐；

(3) 将步骤（1）制备的初净化磷酸的另一部分采用洗涤、反萃的工艺流程制备工业级净化磷酸；

(4) 抽提后余下的湿法磷酸和萃余酸采用磷铵生产工艺制备磷铵复肥。

除上述工艺外，还可继续分级，即将所制备的工业级净化磷酸的一部分进行浓缩生产工业级磷酸，将所制备的工业级净化磷酸的另一部分脱氟、脱砷、脱重金属处理获食品级净化磷酸。

将所制备的食品级净化磷酸分为三部分，其中一部分进行浓缩生产食品级、医药级磷酸，一部分采用中和反应、料浆浓缩、冷却结晶、离心分离的工艺流程生产食品磷酸盐，一部分采用多级结晶法生产电子级磷酸。

制备初净化磷酸各步骤的工艺参数如下：

(1) 脱氟、脱色、脱硫处理

脱氟剂为碳酸钠和二氧化硅或碳酸钾和二氧化硅，按磷酸中氟含量化学计量比的1~1.5倍加入，脱色剂为活性碳或/和硅藻土，加入量为磷酸质量的0.1~1%，脱硫剂为碳酸钡或/和氢氧化钡，脱硫剂加入量按有机相中 SO_4^{2-} 化学计量比加入，反应温度60~100℃，反应时间3~6小时；

(2) 过滤分离

采用板框过滤机分离除去磷酸中的固体杂质；

(3) 萃取

萃取工序使用的萃取剂为磷酸三丁酯、异丙醚和煤油的混合物，磷酸三丁酯的体积百分比为60~70%，异丙醚的体积百分比为10~20%，煤油的体积百分比为20~40%，萃取工艺参数：有机相与水相的相比3~6:1，温度50~60℃，有机相为连续相；

(4) 反萃

反萃工序使用的萃取剂为软水，工艺参数：有机相与水相的相比6~10:1，温度50~60℃，有机相为连续相。

生产工业磷酸盐各步骤的工艺参数如下：

根据生产工业磷酸盐的种类，采用不同的中和剂和选用不同的工艺参数。如生产工业磷酸一铵，则采用如下中和剂和选用如下工艺参数。

(1) 中和反应

加入气氨 (NH_3) 中和，料浆的中和度控制在 1~1.05，含水量控制在 55~60%；

(2) 料浆浓缩

采用多效浓缩，浓缩料浆的终点含水量控制在 22~25%；

(3) 冷却结晶、离心分离、干燥

干燥气进口温度为 130~135℃，出口气体的温度为 60~70℃。

制备工业级净化磷酸各步骤的工艺参数如下：

洗涤在洗涤塔中进行，洗涤液为净化磷酸，洗涤液中加入磷酸质量 0.5~1%的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，工艺参数：有机相与洗涤液的相比 18~20: 1，温度 50~60℃，有机相为连续相；反萃工序使用的萃取剂为软水，工艺参数：有机相与水相的相比 6~10: 1，温度 50~60℃，有机相为连续相。

生产工业级磷酸工艺参数如下：

采用强制真空浓缩设备浓缩，真空度为 80~85kpa。

制备食品级净化磷酸的工艺参数如下：

脱氟剂为碳酸钠或碳酸钾或/和二氧化硅，脱氟剂按磷酸中氟含量化学计量比的 1~1.5 倍加入，脱重金属剂为 Na_2S ，加入量一般为理论量的 1~3 倍，脱砷剂为 P_2S_5 ，以含砷量的 1~3 倍加入，反应温度 60~100℃，反应时间 3~6 小时，排除过量的 H_2S 过滤后使用。

生产食品级、医药级磷酸工艺参数如下：

所用浓缩设备为旋转蒸发器，真空度为 88~95kpa，可多次浓缩。

生产食品磷酸盐各步骤的工艺参数如下：

根据生产食品磷酸盐的种类，采用不同的中和剂和选用不同的工艺参数。如生产 KH_2PO_4 ，则采用如下中和剂和选用如下工艺参数。

(1) 中和反应

加入化学纯 KOH，料浆的 pH 值控制在 4.2~4.6，含水量控制在 50~60%；

(2) 料浆浓缩

采用真空浓缩（真空度 90~120kpa），料浆的终点含水量控制在 25~30%；

(3) 冷却结晶

冷却温度控制在 10~30℃；

(4) 离心分离

离心分离后经洗涤、干燥得产品，洗水返回中和反应工序。

生产电子级磷酸各工艺步骤的工艺参数如下：

将食品级净化磷酸在 230~440℃ 高温浓缩至质量浓度 90~120% P_2O_5 ，然后冷却至 0~20℃ 结晶出磷酸晶体，过滤得磷酸晶体，将得到的磷酸晶体加热熔化，采用上述工艺参数再高温浓缩、冷却结晶、过滤，重复至少 3 次即可获电子级磷酸。高温浓缩在石墨浓缩釜内进行。

肥料级磷酸生产工艺有“磷酸浓缩法”和“料浆浓缩法”，磷酸复肥有磷酸一铵和磷酸二铵。既可采用“磷酸浓缩法”与“料浆浓缩法”联产磷酸一铵和磷酸二铵（见中国专利 ZL 02113425.1），又可分别采用“磷酸浓缩法”、“料浆浓缩法”生产磷酸一铵、磷酸二铵。

磷酸二铵采用“磷酸浓缩法”生产，工艺步骤为磷酸浓缩、中和造粒干燥；磷酸浓缩是将萃取所得的 25%~28% P_2O_5 稀磷酸浓缩至 46~50% P_2O_5 浓度；中和造粒干燥，料浆预中和度控制在 1.4~1.5，造粒机内氨化至中和度 1.8~1.9，含水量控制在 3~4%，干燥气出口温度控制在 90℃ 左右，出干燥机产品的含水量控制在 1~2%（质量百分数）。磷酸一铵采用“中和料浆浓缩法”生产，工艺步骤为中和反应（包括洗涤液中和与稀磷酸直接中和），多效料浆浓缩，喷雾流化干燥或喷浆造粒干燥；中和反应，料浆的中和度控制在 1.0~1.05，含水量控制在 50~55%；多效料浆浓缩，浓缩料浆的含水量控制在 20~24%；喷雾流化干燥，干燥塔进风温度控制在 130~135℃，出塔温度 60~70℃；喷浆造粒干燥，干燥气进口温度控制在 550~600℃，干燥气出口温度应控制在 100~110℃。

本发明具有以下有益效果：

1、采用本发明所述方法组织生产，大大减少了设备投资。例如，采用现有技术所述方法以湿法磷酸为原料单独生产工业级磷酸，2500 吨/年的产量，设备投资需 550 万元人民币左右，单独生产工业级磷酸一铵，1 万吨/年的产量，设备投资需 800 万元人民币左右，设备投资总计 1350 万元人民币左右（以现在的中国市场价格计算）；而采用本发明所述方法以湿法磷酸为原料制备工业级磷酸和磷酸一铵，工业级磷酸的产量为 2500 吨/年，工业级磷酸一铵的产量为 1 万吨/年，设备投资的总额仅 900 万元人民币左右（以现在的中国市场价格计算）。

2、采用本发明所述方法，一套设备可生产多种产品，便于根据市场的需要组织生产，及时调整产品的种类和产量。

3、本发明所述方法形成的生产线是有机结合的整体，在后产品制备中产生的残渣

可返回生产线中在前的产品生产工序利用。

4、本发明所述方法采用脱氟、脱色、脱硫、过滤、萃取、反萃工艺步骤，可获得高质量的初净化磷酸。

5、采用本发明所述方法生产的工业级、食品级磷酸和磷酸盐比现有化学法和其它方法生产的同类产品纯度提高，成本降低。

附图说明

图1是本发明所述湿法磷酸分级利用的方法的第一种工艺流程图；

图2是本发明所述湿法磷酸分级利用的方法的第二种工艺流程图；

图3是本发明所述湿法磷酸分级利用的方法的第三种工艺流程图。

具体实施方式

实施例1

本实施例中，所用原料湿法磷酸的组成如下：

P ₂ O ₅	SO ₄ ²⁻	F	Fe	As	重金属(以Pb计)	色度
27.80%	2.19%	1.68%	0.71%	0.0014%	0.0025%	>300

本实施例的工艺流程如图1所示，肥料级磷酸一铵和磷酸二铵、工业磷酸盐、工业级净化磷酸的生产形成有机整体。

湿法磷酸为40万吨，抽提10万吨杂质含量低的上层清液脱氟、脱色、脱硫处理并过滤后进行萃取、反萃获初净化磷酸。初净化磷酸50%用于制备工业磷酸盐，初净化磷酸50%经洗涤、反萃后获工业级净化磷酸。抽提后余下30万吨湿法磷酸，将其中10万吨采用“浓缩磷酸法”生产磷酸二铵，将其中20万吨用于洗涤生产磷酸二铵所产生的尾气并以该尾气洗涤液为原料，采用“中和料浆浓缩法”生产磷酸一铵。

1、制备初净化磷酸的工艺步骤和工艺参数

将湿法磷酸采用脱氟、脱色、脱硫处理并过滤后进行萃取、反萃获初净化磷酸。

(1) 脱硫、脱氟、脱色处理

在处理槽中进行，脱氟剂选用碳酸钠和二氧化硅，碳酸钠按磷酸中氟含量化学计量比的1.0倍加入，二氧化硅按磷酸中氟含量化学计量比的0.3倍加入；脱色剂选用活性炭和硅藻土，加入量分别为磷酸质量的0.2%，脱硫剂用碳酸钡，按有机相中SO₄²⁻化学计量比加入，反应温度为60℃，反应时间为6小时。

(2) 过滤分离

采用板框过滤机分离除去磷酸中的固体杂质。

(3) 萃取

萃取在萃取塔中进行，萃取剂为磷酸三丁酯、异丙醚、煤油的混合物，磷酸三丁酯的体积百分数为 60%，异丙醚的体积百分比为 10%，煤油的体积百分比为 30%。工艺参数：有机相与水相的相比 4: 1，温度 50℃，有机相为连续相。

(4) 反萃

反萃在反萃塔中进行，萃取剂为软水，有机相与水相的相比 6: 1，温度 60℃，水相为连续相。

2、生产工业磷酸盐的工艺步骤和工艺参数

生产工业磷酸盐以初净化磷酸为原料，工艺步骤依次为中和反应、料浆浓缩、冷却结晶。

(1) 中和反应

加入气氨 (NH_3) 中和，料浆的中和度控制在 1.05，含水量控制在 56%；

(2) 料浆浓缩

采用双效浓缩，浓缩料浆的终点含水量控制在 25%；

(3) 冷却结晶、离心分离、干燥

干燥气进口温度为 135℃，出口气体的温度为 65℃。

所生产的工业磷酸盐 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，有关组分的含量如下：

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	水分	F	Fe	As	重金属(以 Pb 计)	水不溶物
99~99.5%	<0.3%	0.02%	$\leq 0.003\%$	$\leq 0.0015\%$	$\leq 0.0010\%$	$\leq 0.1\%$

3、制备工业级净化磷酸的工艺步骤和工艺参数

将初净化磷酸采用洗涤、反萃的工艺流程获工业级净化磷酸。

(1) 洗涤

洗涤在洗涤塔中进行，洗涤液为净化磷酸，洗涤液中加有磷酸质量 0.6% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ，有机相与洗涤液的相比 20: 1，温度 50℃，有机相为连续相；

(2) 反萃

反萃在反萃塔中进行，萃取剂为软水，有机相与水相的相比 6: 1，温度 60℃，有机相为连续相，所得净化磷酸为工业级净化磷酸。

4、用抽提后余下的湿法磷酸制备磷铵复肥

(1) 采用“浓缩磷酸法”生产磷酸二铵的工艺步骤和工艺参数

生产磷酸二铵的工艺步骤依次包括磷酸浓缩、中和造粒干燥；磷酸浓缩是将 27.80% P_2O_5 的稀磷酸浓缩至 42% P_2O_5 的浓缩磷酸；中和造粒干燥的工艺参数为：料浆预中和

度 1.45，造粒机内氨化至中和度 1.8，出造粒机含水量 3%，干燥气出口温度 90℃，出干燥机产品的含水量控制在 1.5%。所生产的粒状磷酸二铵产品：N18%，有效 P₂O₅46%，H₂O 1.5%。

(2) 采用“中和料浆浓缩法”生产粉状磷酸一铵的工艺步骤和工艺参数

生产粉状磷酸一铵的工艺步骤依次包括洗涤液中和、二效料浆浓缩、喷雾流化干燥；洗涤液中和，料浆中和度控制在 1.03，含水量控制在 52%，采用的设备为强制循环氨化蒸发反应器；二效料浆浓缩将含水 44%的稀料浆浓缩至含水 22%的浓缩料浆；喷雾流化干燥在喷雾干燥塔中完成，空气进塔温度 130℃，出塔温度 60℃。所生产的粉状磷酸一铵产品：N 11%，有效 P₂O₅ 52%，H₂O 1.5%。

实施例 2

如图 2 所示，在实施例 1 的基础上继续分级，将实施例 1 所制备的工业级净化磷酸的 50%进行浓缩生产工业级磷酸，余下的 50%工业级净化磷酸进行脱氟、脱砷、脱重金属处理获食品级净化磷酸。

1、生产工业级磷酸的工艺参数

将工业级净化磷酸进行浓缩即为工业级磷酸。浓缩采用强制真空浓缩设备，真空度为 80kpa，所获工业级磷酸有关组分的含量如下：

P ₂ O ₅	SO ₄ ²⁻	F	Fe	As	重金属(以 Pb 计)	色度
61.50%	0.0010%	0.02%	0.0020%	0.0004%	0.0006%	<20

2、制备食品级净化磷酸的工艺参数

将工业级净化磷酸进行深脱氟、脱砷、脱重金属处理即获食品级净化磷酸，脱砷、脱氟、脱重金属在反应槽中进行，脱砷剂为 P₂S₅，以含砷量的 2 倍加入，脱重金属剂为 Na₂S，加入量为理论量的 1.5 倍，脱氟剂选用碳酸钾和二氧化硅，碳酸钾按磷酸中氟含量化学计量比的 1.2 倍加入，二氧化硅按磷酸中氟含量化学计量比的 0.3 倍加入，反应温度为 90℃，反应时间为 3 小时。

实施例 3

如图 3 所示，在实施例 2 的基础上继续分级，将实施例 2 制备的食品级净化磷酸的 50%用于制备食品级、医药级磷酸，食品级净化磷酸的 40%用于制备食品磷酸盐，食品级净化磷酸 10%用于制备电子级磷酸。

1、生产食品级磷酸、医药级磷酸的工艺参数

将食品级净化磷酸进行浓缩即为食品级磷酸。浓缩在真空条件下进行，真空度为 93kpa，所用设备为旋转蒸发器。所制备的食品级磷酸，有关组分的含量如下：

P_2O_5	SO_4^{2-}	F	Fe	As	重金属(以 Pb 计)	色度
61.50%	0.0010%	0.001%	0.0020%	0.0001%	0.0001%	<20

上述食品级磷酸也可作为医药级磷酸使用。

2、生产食品磷酸盐的工艺步骤和工艺参数

将食品级净化磷酸采用中和反应、料浆浓缩、冷却结晶、离心分离的工艺流程获食品磷酸盐。

(1) 中和反应

加入化学纯 KOH，料浆的 pH 值控制在 4.4，含水量控制在 55%；

(2) 料浆浓缩

采用真空浓缩（真空度为 95kpa），浓缩料浆的终点含水量控制在 26%；

(3) 冷却结晶

冷却温度控制在 30℃；

(4) 离心分离

离心分离后经洗涤、干燥得产品，洗水返回中和反应工序。

所制备的食品磷酸盐 KH_2PO_4 ，有关组分的含量如下：

KH_2PO_4	SO_4^{2-}	F	Fe	As	重金属(以 Pb 计)
99.20%	0.0010%	0.001%	0.0020%	0.0001%	0.0001%

3、生产电子级磷酸的工艺步骤和工艺参数

采用四级结晶法生产电子级磷酸，将食品级净化磷酸在 340℃ 高温浓缩至 98% P_2O_5 ，然后冷却至 8℃ 结晶出磷酸晶体，过滤得磷酸晶体，将得到的磷酸晶体加热熔化，采用上述工艺参数再高温浓缩、冷却结晶、过滤，重复 4 次即可获电子级磷酸。高温浓缩在石墨浓缩釜内进行。

所制备的电子级磷酸，F、 SO_4 和金属离子的含量在 1ppm 以下。

制备初净化磷酸、工业级净化磷酸、食品级净化磷产生的残渣，用于生产肥料级磷酸一铵。

本发明不限于上述实施例，各种产品的生产量可根据市场需要调整。

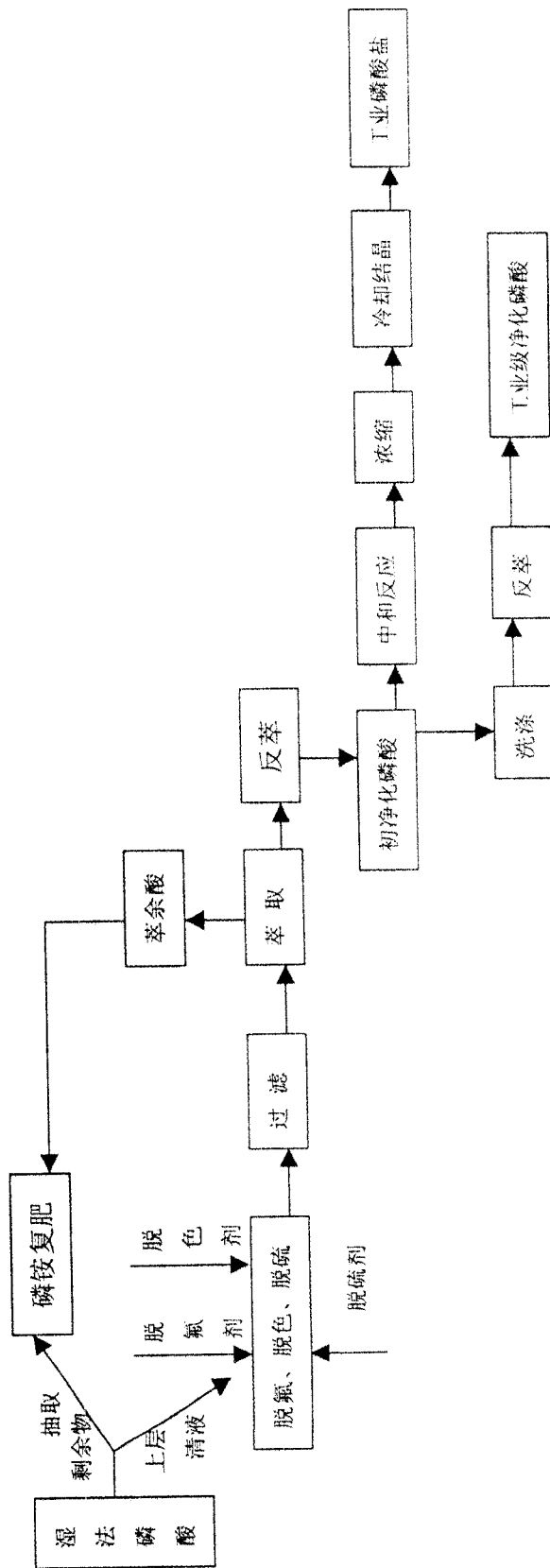


图 1

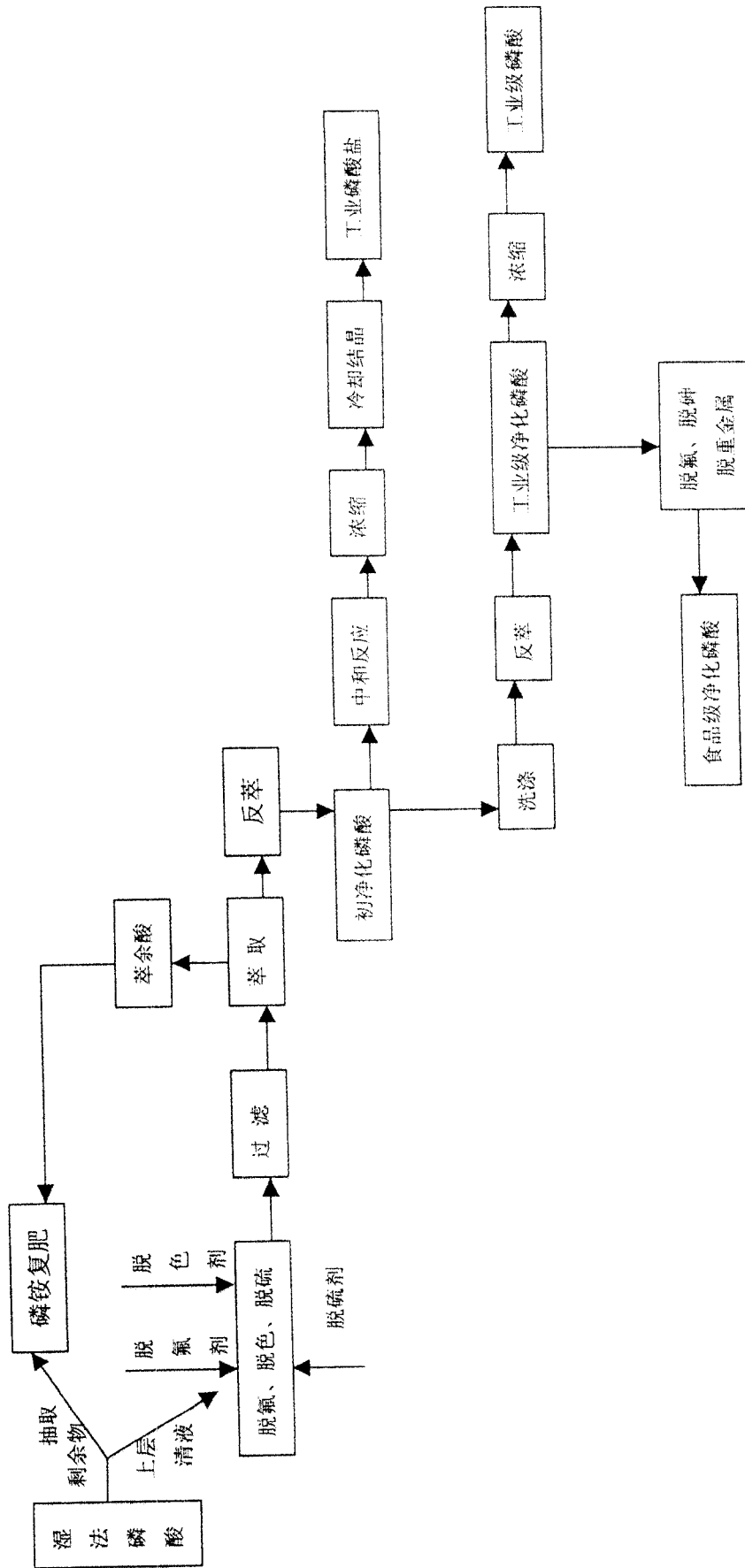


图 2

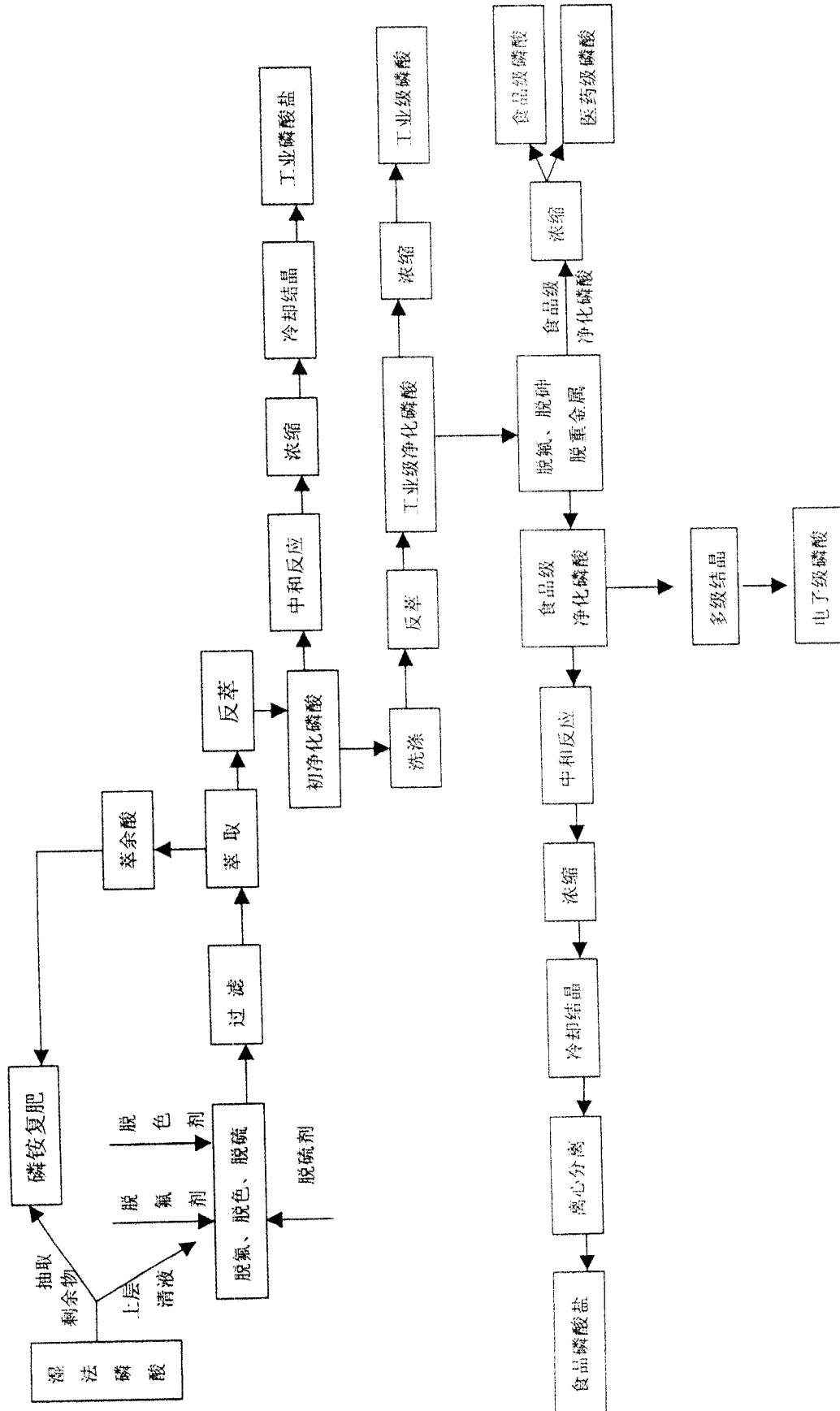


图 3