

# 肥料级湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵工业化技术研究

彭宝林, 项双龙\*

(贵州开磷集团股份有限公司, 贵州 贵阳 551109)

**摘要:**以肥料级湿法磷酸为原料,采用磷酸氨法除杂、磷铵料浆强制过滤及能源梯级利用技术,依次经脱砷反应、脱硫反应、一次中和反应、二次中和反应、浓缩、结晶及干燥等工序生产工业级磷酸一铵,产品质量分数达99.02%, $P_2O_5$ 与 $NH_3$ 利用率分别为73.67%和82.19%,副产物滤渣及母液用于磷复肥生产。30 kt/a工业级磷酸一铵可实现年销售收入1.25亿元,利润达1 269.30万元。

**关键词:**工业级磷酸一铵;湿法磷酸;氨法除杂技术;能源梯级利用

中图分类号:TQ126.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)07-0152-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.036

## Study on industrial technology of fertilizer grade wet-process phosphoric acid to produce industrial MAP

PENG Bao-lin, XIANG Shuang-long\*

(Guizhou Kailin Group Co., Ltd., Guiyang 551109, China)

**Abstract:** Fertilizer grade wet-process phosphoric acid is used as raw material to produce industrial grade monoammonium phosphate (MAP) by purification technology of ammonia method, forced filtration technology of ammonium phosphate slurry and energy cascade utilization technology through process steps of dearsenization reaction, desulfurization reaction, first neutralization reaction, second neutralization reaction, concentration, crystallization and drying in turn. The purity of product reaches 99.02%, the utilization rates of  $P_2O_5$  and  $NH_3$  are 73.67% and 82.19% respectively. The main filter residue and crystal liquor are used for production of phosphate compound fertilizer. A plant with a production capacity of 30 kt/a industrial grade MAP can annually achieve a sale revenue of RMB 125 million, bringing about a profit of RMB 1 269.3 million.

**Key words:** industrial grade monoammonium phosphate; wet-process phosphoric acid; purification technology of ammonia method; cascade utilization of energy

工业级磷酸一铵广泛用作滴灌肥料、饲料添加剂、医药、阻燃剂及灭火剂等<sup>[1-3]</sup>。国内外市场对多用途工业级磷酸一铵的需求与日俱增。

工业级磷酸一铵生产工艺分为热法磷酸工艺<sup>[4]</sup>、湿法磷酸净化法工艺<sup>[5-6]</sup>及萃余酸工艺<sup>[7]</sup>。其中,热法磷酸工艺生产成本较高;湿法磷酸净化法工艺净化装置复杂,工艺路线冗长;萃余酸工艺中原料酸杂质较多,制约产品质量。国内外科研机构相继就湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵生产工艺进行了研究,但均未见相关产业化报道<sup>[8-12]</sup>。研发肥料级湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵产业化技术对于加大磷资源深加工力度,提升传统磷铵装置生产技术含量及提高经济效益都具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

85%( $P_2O_5$ )高纯磷酸;99%工业液氨;98%五硫化二磷。

湿法磷酸及磷矿粉主要成分如表1所示。

表1 湿法磷酸及磷矿粉主要成分分析(质量分数)

	$P_2O_5$ /%	$SO_4^{2-}$ /%	MgO/%	F/%	$SiO_2$ /%
湿法磷酸	25.13	3.02	2.58	2.47	2.11
磷矿粉	32.61	—	2.66	3.77	4.59
	$Fe_2O_3$ /%	$Al_2O_3$ /%	含固量/%	密度/( $g \cdot mL^{-1}$ )	
湿法磷酸	1.63	0.81	2.24	1.31	
磷矿粉	1.21	1.18	—	—	

收稿日期:2017-01-02;修回日期:2017-05-05

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2016]2313)

作者简介:彭宝林(1986-),男,工程师,从事磷化工生产技术开发工作;项双龙(1988-),男,硕士,工程师,研究方向为磷煤化工生产工艺技术,通讯联系人,0851-87714205,neimengxsl@163.com。

## 1.2 脱砷反应

在工业级磷酸一铵生产过程中,湿法磷酸中的砷将部分吸附在产品晶体表面,严重影响产品质量。磷酸中的砷以  $H_3AsO_4$  或  $H_3AsO_3$  形式存在,本研究选择  $P_2S_5$  作为脱砷剂,使磷酸中的砷转变为  $As_2S_3$  沉淀析出,反应溢出的  $H_2S$  气体进入尾气洗涤系统。研究发现,当脱砷剂加入量为 0.49 g/kg,脱砷反应后工业级磷酸一铵产品砷质量分数降低至 0.002% 以下,脱砷效果显著。此外,磷酸中的部分铬、铅及铜等金属离子也分别以  $Cr_2S_3$ 、 $PbS$  及  $CuS$  沉淀形式析出。

## 1.3 脱硫反应

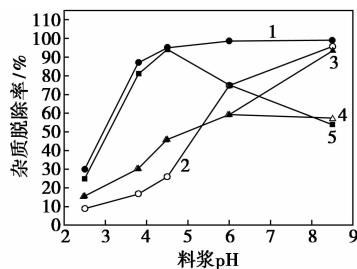
在湿法磷酸与氨中和反应过程中,磷酸中的  $SO_4^{2-}$  基本不参与沉淀反应,并最终富集到产品之中影响产品质量。本研究分别选择磷酸氢钙和磷矿粉作为脱硫剂进行脱硫反应,研究发现,当脱硫剂加入量以  $n(CaO):n(SO_4^{2-})=1:1$  计时,磷酸氢钙使磷酸中  $SO_4^{2-}$  质量分数降低至 2.17%,而磷矿粉不仅使磷酸中  $SO_4^{2-}$  质量分数降低至 1.48%,而且提升了磷酸浓度,脱硫效果较好。

## 1.4 pH 对杂质脱除率的影响

湿法磷酸中含有大量  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Si^{4+}$  及  $F^-$  等杂质,严重影响工业级磷酸一铵产品纯度。研究发现,磷酸与氨中和反应过程中绝大部分杂质在不同 pH 条件下生成不同类型的非水溶性复杂化合物,采用氨法除杂技术将实现工业级磷酸一铵产品质量要求。

当磷酸与氨中和反应温度为 85~90℃,反应时间为 0.5 h 时,考察 pH 对中和反应料浆中  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Si^{4+}$  及  $F^-$  杂质脱除率的影响,结果如图 1 所示。当料浆 pH 为 3.8~4.5 时,磷酸中的  $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  脱除率达 92% 以上, $Mg^{2+}$  脱除率达 30% 以上, $Si^{4+}$  及  $F^-$  脱除率达 50% 以上。料浆过滤除杂后的滤

液进一步与氨中和反应,当料浆 pH 为 8.5~9.0 时,磷酸中的  $Fe^{3+}$  和  $Al^{3+}$  脱除率达 99% 以上, $Mg^{2+}$  脱除率达 95% 以上, $Si^{4+}$  脱除率达 97% 以上, $F^-$  脱除率达 60% 以上。这可能是由于当料浆 pH 为 4.5~6.0 时, $Fe^{3+}$  已基本全部转化为  $(Fe,Al)_3NH_4H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ 、 $(Fe,Al)MgNH_4(HPO_4)_2F_2$  等非水溶性化合物,当料浆 pH 为 4.5 时, $Al^{3+}$  转化为  $(Fe,Al)MgNH_4(HPO_4)_2F_2$ 、 $(Fe,Al)Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_2$  等非水溶性化合物,进一步增加料浆 pH, $Al^{3+}$  的非水溶性化合物部分溶解。当料浆 pH 为 6.0 时, $F^-$  转化为  $(Fe,Al)MgNH_4(HPO_4)_2F_2$ 、 $(Fe,Al)Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_2$  等非水溶性化合物。当料浆 pH>7 时, $Mg^{2+}$  转化为  $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$  等非水溶性化合物, $(NH_4)_2SiF_6$  进一步与  $NH_3$  反应生成  $NH_4F$  和  $SiO_2$  沉淀。因此,采用两步氨法中和反应除杂技术可实现工业级磷酸一铵产业化技术要求。



脱除率:1— $Fe^{3+}$ ;2— $Mg^{2+}$ ;3— $Si^{4+}$ ;4— $F^-$ ;5— $Al^{3+}$

图 1 pH 对湿法磷酸杂质脱除率的影响

## 1.5 结晶

工业级磷酸一铵反应料浆的结晶过程直接制约晶体产品质量及产量高低。为获得大而均匀的晶体产品,须重点考虑磷酸一铵结晶介稳区宽度,方便产业化操作,避免晶核瞬间大量析出。工业级磷酸一铵溶解度曲线-过溶解度曲线如图 2 所示,由图 2 可知,当结晶温度为 40~60℃ 时,介稳区宽度满足工业

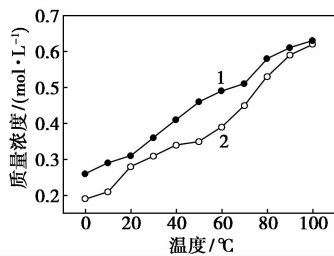
(上接第 151 页)

- [6] Mathew J, Aravindakumar C T, Aravind U K. Effect of ionic strength and protein concentration on the transport of proteins through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane [J]. J Membr Sci, 2008, 32(2): 625-632.
- [7] Zhao Z P, Wang Z, Wang S C. Formation, charged characteristic and BSA adsorption behavior of carboxymethyl chitosan/PES composite MF membrane [J]. J Membr Sci, 2003, 217(1/2): 151-158.
- [8] 马晓华, 许振良, 袁海宽. 壳聚糖-聚乙烯醇/聚丙烯腈复合膜分

离乙酸乙酯-乙醇-水的性能 [J]. 石油化工, 2009, 38(3): 290-294.

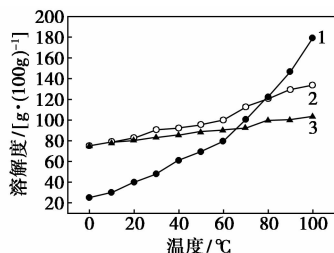
- [9] Aravind U K, Mathew J, Aravindakumar C T. Transport studies of BSA, lysozyme and ovalbumin through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane [J]. J Membr Sci, 2007, 299(1): 146-155.
- [10] Ahmadiannamini P, Bruening M L, Tarabara V V. Sacrificial polyelectrolyte multilayer coatings as an approach to membrane fouling control: Disassembly and regeneration mechanisms [J]. J Membr Sci, 2015, 491(1): 149-158. ■

级磷酸一铵产业化技术要求。此外,研究发现,磷酸一铵反应料浆中残留的小部分  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  及  $\text{Mg}^{2+}$  杂质对结晶过程产生不利影响并最终制约产品质量。产品中杂质的主要成分为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$  及  $\text{MgF}_2$ , 但由于  $\text{MgF}_2$  溶解度较小,故  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{F}$  是影响结晶过程主要物质。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$  及  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶解度曲线如图 3 所示,由图 3 可知,当料浆温度  $< 70^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶解度急剧下降并低于  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{F}$  溶解度,综合介稳区宽度考虑,故结晶温度以  $40 \sim 50^\circ\text{C}$  最佳。



1—过溶解度曲线;2—溶解度曲线

图 2 工业级磷酸一铵溶解度曲线—过溶解度曲线

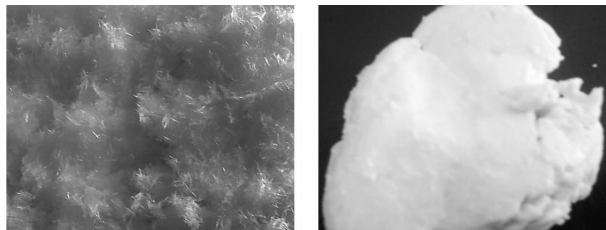


溶解度曲线:1— $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ;2— $\text{NH}_4\text{F}$ ;3— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

图 3  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$  及  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶解度曲线

### 1.6 母液阴离子富集效应

30 kt/a 工业级磷酸一铵产业化过程中,磷酸一铵母液需部分返回浓缩系统循环使用,随着母液循环次数的增加,母液中阴离子逐渐富集,当富集到一定程度后将严重影响产品质量。图 4 为母液中



(a)  $\text{SO}_4^{2-}$

(b)  $\text{SiF}_6^{2-}$

图 4 工业级磷酸一铵母液中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$  富集对产品外观形貌的影响

$\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{SiF}_6^{2-}$  富集一定程度后对产品外观形貌的影响。研究发现,为避免产品质量的降低,需对母液以  $5 \sim 15 \text{ m}^3/\text{h}$  的外排量排至磷复肥生产系统。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺流程

肥料级湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵工艺流程如图 5 所示。湿法磷酸与五硫化二磷、磷矿粉依次混合均匀后进脱砷脱硫反应器进行反应,反应结束后料浆输送至离心机离心分离,滤液输送至一次中和器与液氨进行中和反应,反应结束后料浆输送至离心机离心分离,滤液输送至二次中和器与液氨再次进行中和反应,反应结束后料浆输送至离心机离心分离。以高纯磷酸调节二次中和反应料浆离心滤液 pH 至指定区间,然后将料浆在多效闪蒸室内依次强制循环浓缩,浓缩后的料浆输送至结晶器,待晶体长大后将晶浆输送至离心机离心分离,母液部分返回多效闪蒸室循环使用,将含一定湿分的产品晶体输送至干燥器,干燥后的产品进包装工段。各工段离心分离滤渣及部分结晶母液输送至磷复肥生产系统。

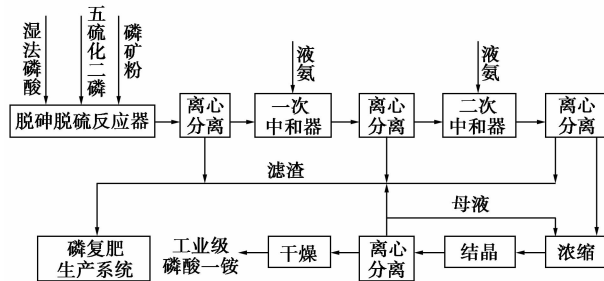


图 5 肥料级湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵工艺流程

研究发现,工业级磷酸一铵产业化过程中,由于磷铵中和料浆黏度较高,沉降速度较慢,采用常规的液固分离技术难以实现料浆的高效分离,本技术结合磷铵料浆特性,首次创新采用高效、耐磨的连续式离心机,实现料浆的高效分离,且离心滤渣质量稳定,滤液含固量满足产品生产要求。此外,从结晶学角度讲,缓慢的降温速率有利于晶体成长。传统的蒸发浓缩系统采用逆流加热方式,蒸发末效料浆温度高,溶质溶解度高,需增加降温结晶装置,工艺流程长,能源利用率低。本研究采用蒸汽与料浆并流加热工艺,蒸发温度逐级降低,末效温度低,不仅利于磷酸一铵料浆结晶,而且提高能源利用率。

## 2.2 滤渣母液利用

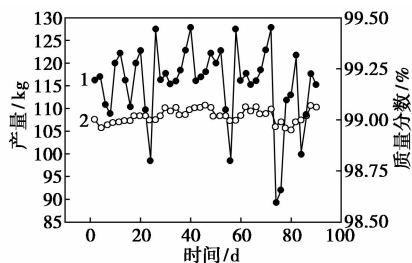
工业级磷酸一铵产业化过程中  $P_2O_5$  与  $NH_3$  利用率分别为 73.67% 和 82.19%。各工段离心滤渣及外排结晶母液调浆后用于磷复肥生产,产品各项指标比使用渣酸更为优异。各工段离心滤渣及外排母液主要成分质量分数如表 2 所示。

表 2 各工段离心滤渣及外排结晶母液主要成分分析(质量分数)

	$P_2O_5$ /%	N/%	$SO_4^{2-}$ /%	密度/( $t \cdot m^{-3}$ )
脱砷脱硫反应滤渣	4.59	0.73	24.01	1.15
一次中和反应滤渣	31.26	5.88	0.61	1.17
二次中和反应滤渣	36.55	7.69	0.17	1.19
外排结晶母液	11.77	6.20	8.24	1.15

## 2.3 装置运行情况

30 kt/a 肥料级湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵 90 d 连续运行情况如图 6 所示。该生产区间产品平均产率为 115.56 t/d, 产品平均质量分数为 99.02%, 生产装置运行平稳且超过设计产能。



1—产量;2—质量分数

图 6 30 kt/a 肥料级湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵 90 d 连续运行情况

## 2.4 主要原料、公用工程消耗定额及年用量

表 3 主要原料、公用工程消耗定额及年用量

名称	单耗/kg	消耗品单价/(元· $t^{-1}$ )	消耗成本/元
液氨	170	2900	493
磷矿粉	82	600	49.2
高纯磷酸	489	5000	2445
湿法磷酸	1840	725	1334
蒸汽	1330	200	266
水电			100
人工			40
滤渣母液	-700	1429	-1000.3
合计			3726.9

注:用量以吨产品计;人均月工资以 3 500 元计。

主要原料、公用工程消耗定额及年用量如表 3 所示。产品销售价格以 4 150 元/t 计,30 kt/a 工业级磷酸一铵项目可实现年销售收入 1.25 亿元,利润达 1 269.30 万元。

## 3 结论

30 kt/a 肥料级湿法磷酸直接生产工业级磷酸一铵产业化项目的研究开发填补了国内外相关领域技术空白,产品质量满足 HG/T 4133—2010(2011) 执行标准中 I 类产品执行标准,产品能耗低于 GB 29138—2012 料浆法磷酸一铵能耗先进值标准,可实现年销售收入 1.25 亿元,利润达 1 269.30 万元,经济和社会效益显著,具有广泛推广价值。本研究对加快磷资源深加工关键技术攻关,推进循环经济技术和节能降耗技术集成研发应用,提高资源综合利用率和增值率起到积极促进作用。

## 参考文献

- [1] 崔艳.浅谈湿法磷酸生产工业级磷酸一铵中存在的一些问题[J].能源管理,2013,(14):203-203.
- [2] 庄艳萍.湿法磷酸制备工业级磷酸一铵试验研究[J].磷肥与复肥,2009,24(5):14-16.
- [3] 张允湘,曾光远,罗洪波,等.浓缩磷酸生产工业级磷酸一铵的研究[J].磷肥与复肥,2004,19(1):20-21.
- [4] 陈嘉甫,谭光薰.磷酸盐的生产与应用[M].成都:成都科技大学出版社,1989.
- [5] 马凯,马培华,贾艳英.湿法磷酸净化生产工业磷酸一铵研究[J].无机盐工业,2009,41(10):45-46.
- [6] 阙仁江,赵升和.工业磷酸一铵生产工艺的优化[J].磷肥与复肥,2012,27(2):20-22.
- [7] 王邵东,张红映,李军.湿法磷酸净化的萃余酸联产磷酸二氢铵和磷酸氢二钠[J].无机盐工业,2008,40(4):39-40.
- [8] 马凯.农用磷铵和普钙生产工业磷酸一铵小试验[J].科技资讯,2009,(33):53-53.
- [9] 吴子雄.用湿法磷酸生产高纯度磷酸一铵的工业装置[J].硫磷设计与粉体工程,2005,(2):7-9.
- [10] 盛勇,梅胜明,蹇民,等.生产工业磷酸二氢铵的方法:CN,2012101946327[P].2012-06-13.
- [11] Asagao Soichi, Nakatani Masaru, Nakagawa Shinsuke, et al. Process for preparing crystalline ammonium dihydrogen phosphate: US, 4269814[P].1981-05-26.
- [12] Asagao Soichi, Nakatani Masaru, Nakagawa Shinsuke, et al. Process for preparing crystalline ammonium dihydrogen phosphate: US, 4329326[P].1982-05-11. ■