

生产饲料级磷酸氢钙的新工艺

张鑫¹, 钟本和^{1*}, 孙玉柱²

(1. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065;

2. 华东理工大学国家盐湖资源综合利用工程技术研究中心, 上海 200237)

摘要:介绍了我国硫酸法生产饲料级磷酸氢钙的工艺,指出了其存在的问题,并提出了一种新的工艺。新工艺的实验结果表明,产品平均粒径达到60~70 μm,湿含量下降到18.7%,中和后的水能满足化灰所需用量。新工艺提高了产品的质量,降低了能耗,也促进了水的循环利用。

关键词:饲料级磷酸氢钙; 粒径; 水循环利用

中图分类号:TQ115

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0158-02

A new process for producing feed-grade calcium hydrogen phosphate

ZHANG Xin¹, ZHONG Ben-he^{1*}, SUN Yu-zhu²

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. National Engineering Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resource, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The conventional process to produce feed-grade calcium hydrogen phosphate with sulfuric acid method in China is introduced. A series of problems of the conventional process are pointed out. To solve these problems, a new process is proposed. The results indicate that the average particle size of product produced by new process is about 60-70 μm and the moisture content decreases to 18.7%. The water after neutralization can meet the need of lime slaking. This new process improves product quality, reduces power consumption and realizes the cyclic utilization of water.

Key words: feed-grade calcium hydrogen phosphate; particle size; cyclic utilization of water

磷酸氢钙是一种常用的饲料添加剂,用于补充动物所需的钙、磷^[1]。据统计,2012年,我国磷酸氢钙总产量已达220万t,成为仅次于磷铵的第二大磷化工产品^[2]。

我国生产饲料级磷酸氢钙主要集中于云贵川地区,多数采用硫酸法三段中和。由于受技术影响,目前磷酸氢钙生产成本高,企业效益低,需要对目前工艺进行改进,提高产品的质量,降低能耗。

1 现行硫酸法生产饲料级磷酸氢钙工艺

1.1 现行工艺流程

目前,硫酸法生产饲料级磷酸氢钙大多采用三段中和的生产工艺流程。该工艺的流程是硫酸与磷矿石反应后的磷酸经脱硫后,得到的脱硫磷酸进行2次分步中和脱氟,根据GB/T 22549—2008的产品要求,P₂O₅/F高于180,此时,pH为3.0~3.2,磷酸中的F⁻、Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻等杂质以难溶盐形式沉淀下来,同时过程中生成大量CaHPO₄·2H₂O也沉淀下来^[3],为了提高饲肥比,二段中和产生的滤饼返溶于脱硫磷酸中,CaHPO₄·2H₂O溶解于磷

酸,其他难溶盐则仍以沉淀形式随白肥排出。经脱氟后的磷酸与石灰乳再进行第三段中和,反应至pH为5.8~6.2,经压滤干燥得到饲料级磷酸氢钙。主要的反应有:

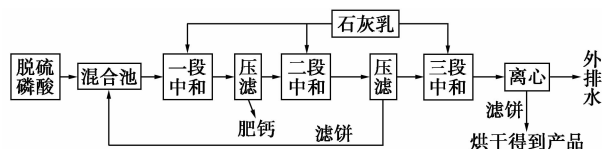
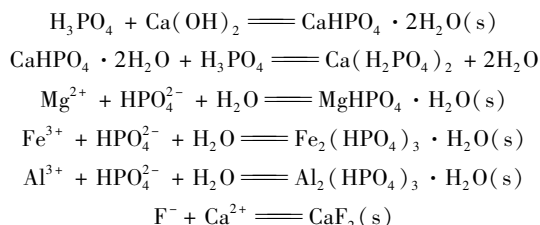


图1 三段中和生产磷酸氢钙工艺流程图

1.2 现行工艺存在的问题

三段中和生产饲料级磷酸氢钙存在的问题:
①现行工艺生产的磷酸氢钙平均粒径很小,大多在25~35 μm,得到的产品为粉末状,这不仅严重影响了离心工段的过滤效果,滤饼的湿含量较高,在

20%~25%,干燥所需的能耗较高,而且,车间环境也较差,粉尘飞扬。②三段中和后的滤液中含有约0.1%的 P_2O_5 ,多采用送钙水池后用石灰乳中和后外排,水资源浪费严重。

2 新工艺

2.1 新工艺流程

新工艺对脱氟后的工序调整为主中和和副中和2个阶段,并将副中和和深度脱氟2个阶段生成的滤饼溶于脱氟磷酸,经充分混合,搅拌0.5 h,温度40~50℃,pH约为2.0, P_2O_5/F 为60~80,压滤得到白肥,滤液继续加灰乳进行深度脱氟,使 P_2O_5/F 高于180,压滤,滤液继续进行主中和反应。反应过程主中和反应pH为2.6~5.0,副中和pH为5.0~11.0,工艺流程如图2所示。

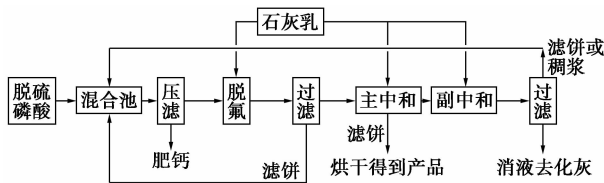


图2 新工艺流程

2.2 新工艺的原理

新工艺的原理是,随着反应的进行,过饱和度增加,产品的粒径逐渐变小,因此,副中和产生的磷酸氢钙粒径较小,返溶后,磷酸氢钙溶于脱氟磷酸中, Ca^{2+} 可与磷酸中的 F^- 结合生成难溶的 CaF_2 , HPO_4^{2-}

可以提高磷酸中的磷含量,使溶液中的 P_2O_5/F 提高,新工艺脱氟终点为pH 2.5~2.7。

2.3 新工艺的优点

(1)新工艺得到的产品符合GB/T 22549—2008的产品要求。新工艺与原工艺生产的产品相比,减少了小粒径的产品,增加了大粒径的产品,使产品平均粒径达到60~70 μm ,产品湿含量下降到18.7%,提高了产品质量,降低了干燥所需的能耗。

(2)新工艺副反应后,pH达11以上,呈碱性且温度在50~60℃,可以直接用于化灰,且完全满足化灰所需用水量。

(3)由于脱氟终点的提前,进入白肥中的磷酸氢钙减少,饲钙比略有增大。实验结果饲钙比比原来增加1%~2%。

3 结语

新工艺优于目前的三段中和生产工艺,不仅提高了产品的质量,减少了能耗,还提高了饲肥比,促进了水资源的综合循环利用。

参考文献

(上接第157页)

- [4] 李盛姬,范立海,陈欢林,等.高浓废水资源化学与水回用的膜集成新技术[J].现代化工,2007,27(2):511-513.
- [5] 沈志松,钱国芬,迟玉霞,等.减压膜蒸馏技术处理丙烯酸废水研究[J].膜科学与技术,2000,20(2):55-60.
- [6] Lee Chul Haeng, Hong Won Hi. Effect of operating variables on the flux and selectivity in sweep gas membrane distillation for dilute aqueous isopropanol[J]. J Memb Sci, 2001, 188: 79-86.
- [7] Gryta M, Karakulski K, Morawski A W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD[J]. Water Res, 2001, 35(15): 3665-3669.
- [8] 王军,栾兆坤,曲丹,等.疏水膜蒸馏浓缩技术用于RO浓水回用处理的研究[J].中国给水排水,2007,23(19):1-5.
- [9] Gryta M. Concentration of saline wastewater from the production of heparin[J]. Desalination, 2000, 129(1): 35-44.
- [10] Gryta M, Tomaszewska M, Grzechulska J, et al. Membrane distilla-

- [1] 张开仕,曾凤春.盐酸法生产饲料级磷酸氢钙的新工艺[J].现代化工,2005,25(2):51-53.
- [2] 雷武.饲料磷酸氢钙生产技术进展[J].无机盐工业,2007,39(1):11-13.
- [3] 黄康胜,周贵云.饲料级磷酸氢钙习性研究[J].磷肥与复肥,2005,20(2):18-20. ■
- ton of NaCl solution containing natural organic matter[J]. J Memb Sci, 2001, 181(2): 279-287.
- [11] Gryta M. The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system[J]. Desalination, 2002, 142(1): 79-88.
- [12] Gryta M, Karakulski K, Morawski A W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD[J]. Water Res, 2001, 35(15): 3665-3669.
- [13] Corinne Cabassud, David Wirth. Membrane distillation for water desalination: How to choose an appropriate membrane[J]. Desalination, 2003, 157(1/2/3): 307-314.
- [14] Fawzi Banat, Fahmi Abu Al-Rub, Khalid Bani-Melhem. Desalination by vacuum membrane distillation: Sensitivity analysis[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 33(1): 75-87.
- [15] Tzahi Y, Cath V, Dean Adams, et al. Experimental study of desalination using direct contact membrane distillation: A new approach to flux enhancement[J]. J Memb Sci, 2004, 228(1): 5-16. ■