

# 盐酸法生产饲料级磷酸氢钙的新工艺

张开仕<sup>1</sup>, 曾凤春<sup>2</sup>

(1. 宜宾学院化学化工系, 四川 宜宾 644007; 2. 四川理工学院化学系, 四川 自贡 643033)

**摘要:**对我国化工企业现行的盐酸法饲料级磷酸氢钙生产工艺的现状进行了介绍与分析, 指出了存在的问题, 提出了一种新的生产工艺, 即去渣一段中和法。工业试验结果表明, 新工艺能使磷矿石中磷的利用率由现有工艺的近 60% 提高到 85% 以上, 脱氟液中磷氟质量比由 240 左右提高到 300 以上, 产品收率提高 20% 以上, 产品质量也大大提升, 并显著降低了原料消耗及生产成本。

**关键词:**盐酸法; 饲料级磷酸氢钙; 磷利用率; 脱氟

中图分类号: TQ442.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)02-0051-03

## A new process for producing feed-grade calcium hydrogen phosphate by using chlorhydric acid

ZHANG Kai-shi<sup>1</sup>, ZENG Feng-chun<sup>2</sup>

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644007, China;

2. Department of Chemistry, Sichuan Institute of Science and Technology, Zigong 643033, China)

**Abstract:** The conventional process to produce feed-grade calcium hydrogen phosphate with chlorhydric acid method in China is introduced and analyzed, and some problems are pointed out. A new production process is proposed, in which the acid sludge is removed and the pickling liquor is neutralized once with lime milk after defluorination. The results indicate that the new production process can increase the utilization of phosphorous from 60% to over 85%, the mass ratio of  $P_2O_5$  and F in defluorinating liquor from 240 to over 300, and the yield by over 20%. With the new production process, the quality of feed-grade calcium hydrogen phosphate is improved, the raw material consumption and the cost are decreased too.

**Key words:** chlorhydric acid method; feed-grade calcium hydrogen phosphate; utilization of phosphorous; defluorination

饲料级磷酸氢钙(以下简称饲钙)是国际上公认的最好的饲料矿物添加剂之一, 主要用于补充动物所需的钙、磷元素。目前, 国内需求量约为 100 万 t/a, 根据国家饲料发展规划, 预计到 2010 年市场需求量将达到 200 万 t/a 左右。饲钙的生产方法主要有盐酸法、硫酸法、普钙法、泥磷酸法等<sup>[1]</sup>, 其中盐酸法由于可以采用化工企业的副产稀盐酸为原料, 对磷矿的选择性又高而备受欢迎。但由于受工艺技术的影响, 现行盐酸法饲钙生产成本较高, 产品质量不稳定, 装置规模较小, 企业效益低。因此, 需要对其进行技术改进, 以提高产品产量和质量, 满足饲养业发展的需求。

## 1 现行的盐酸法饲钙生产工艺

### 1.1 工艺流程

目前, 国内化工企业的盐酸法饲钙生产工艺基本上都采用“不去渣二段中和法”, 即首先用副产稀盐酸与磷矿粉反应制取磷酸, 在此酸解液中加入石

灰乳进行一段中和, 这时酸液中的杂质如  $F^-$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  等离子生成难溶的  $CaF_2$ 、 $FePO_4$ 、 $AlPO_4$ , 同时也生成一部分难溶的  $CaHPO_4$ , 经过滤达到脱氟的目的。滤渣经洗涤、过滤处理得肥料级磷酸氢钙, 滤液再用石灰乳进行二段中和、过滤生成饲钙产品, 工艺流程见图 1。

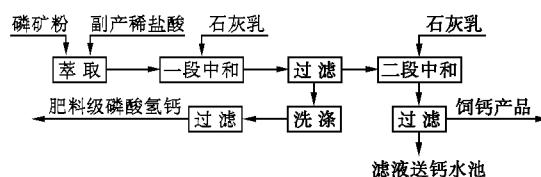


图 1 不去渣二段中和法饲钙生产工艺流程图

### 1.2 存在的问题

不去渣二段中和法生产饲钙工艺流程存在的问题有:

(1) 由于磷矿中含有 Fe、Al、F、硅酸盐等杂质, 使酸解液中存在大量胶体微粒, 由于其布朗运动和双电层结构, 整个酸液成为一个相对稳定的溶胶体

系而不易过滤<sup>[2]</sup>。因此,工艺流程中没有除渣这一工序,导致大量酸渣和杂质离子进入生产系统,增加了后续操作难度,降低了装置生产能力和产品质量。

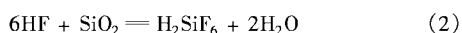
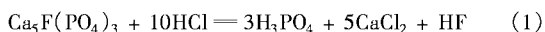
(2)在饲钙生产中,磷矿粉带入的氟有55%~65%进入酸解液中,造成酸解液中氟质量分数高达0.9%~1.5%<sup>[3-4]</sup>。在一段中和工序中加入石灰乳,生成CaF<sub>2</sub>沉淀,经过滤而除氟。但在此除氟过程中,也滤去了FePO<sub>4</sub>、AlPO<sub>4</sub>、CaHPO<sub>4</sub>等含磷的沉淀物质,因而损失了大量的磷。据文献[5]报道,用不去渣二段中和法生产饲钙,磷矿粉中的有效磷只有65%左右形成饲钙,约有35%的有效磷形成了肥料级磷酸氢钙,而这种肥料因酸渣和杂质太多以及砷、铅等离子富集,在农村用量很小,不但造成资源浪费,而且污染环境。

## 2 盐酸法饲钙生产新工艺

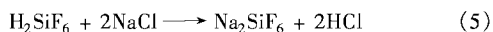
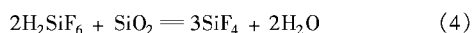
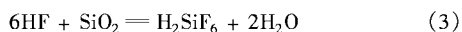
### 2.1 新工艺原理

磷矿粉与稀盐酸反应得到的酸解液为一个溶胶体系,具有动力学稳定性。但当加入少量具有絮凝作用的高分子聚合物时,其胶粒便被高分子物质强烈吸附而形成凝聚体<sup>[6]</sup>,最终沉降下来,通过分离除去,从而使过滤除渣成为可能。

磷矿中不但有磷,还含有氟和二氧化硅,在用稀盐酸进行酸解时,有如下反应发生:



因此,酸解液中的氟存在形式主要为HF和H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,还有少量AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>、FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup><sup>[7]</sup>。在此酸液中加入NaCl和活性硅,同时加入具有絮凝作用的改性高分子聚合物,其相关反应为:



由于活性硅具有SiO<sub>2</sub>含量高、比表面积大、活性好等特点,能促进SiO<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、HF的反应<sup>[7]</sup>,加速SiF<sub>4</sub>气体和Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>沉淀的生成。生成的Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>沉淀又吸附在絮凝高分子聚合物表面,形成较大的矾花,通过分离而除去,从而达到了既净化脱氟又不损失磷的目的。

### 2.2 新工艺流程

笔者针对现行生产工艺存在的2个主要弊端,通过上述原理分析,在实验研究的基础上提出了去渣一段中和法新工艺,工艺流程见图2。

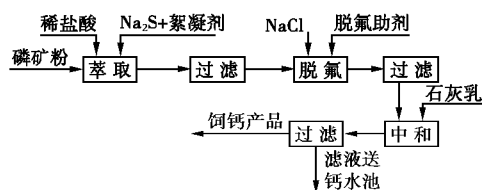


图2 去渣一段中和法饲钙生产工艺流程

先用副产稀盐酸酸解磷矿粉制取磷酸,加酸后保持反应到设定的时间,用石灰乳将pH值调至0.8~1.0,然后加入硫化钠和聚丙烯酰胺絮凝剂,这时原来稳定的溶胶体系被破坏,Fe、As、Pb等杂质形成的难溶硫化物颗粒不断聚集和沉淀,用带式过滤器分离去渣;滤液进入脱氟工序,加入NaCl生成Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>沉淀,再加入脱氟助剂——活性硅(气相法、沉淀法的炭黑、硅藻土)和改性聚丙烯酰胺(由牛黄酸接枝聚丙烯酰胺而得),以促进F与Si反应的进行,使氟进一步转化为SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>,再生成Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>沉淀,实现深度脱氟,同时又降低磷酸的黏度,加速Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>沉淀的沉降和过滤;然后,滤液进入中和装置,加入石灰乳,在pH值为5.3~6.0条件下熟化反应一定时间,过滤干燥得饲钙产品。

### 2.3 新工艺的优点

与现行的不去渣二段中和法生产工艺相比,新工艺具有以下优点:

(1)提高产品质量,增加产能。酸解液通过加入硫化钠和聚丙烯酰胺,破坏了原来稳定的溶胶体系,使过滤除渣成为可能。通过除渣,Fe、Al、As、Pb、硅酸盐等杂质脱离生产系统,为后续的脱氟工序创造了有利条件,脱氟效果得以提升。由实验可知,脱氟液中磷氟质量比可达到300以上,高于现行二段中和法脱氟液中的磷氟质量比(240左右),因此减少了饲钙中F、As、Pb等杂质含量,提高了产品质量,同时又减少了设备负荷,使设备生产能力提高,产能增加。

(2)提高总磷利用率。采用氯化钠及一种含硅脱氟助剂,通过化学反应使酸解液中的F<sup>-</sup>、SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>以Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>形式沉淀析出,再过滤除去,从而达到脱氟的目的。在脱氟过程中,由于没有含磷物质逸出或沉淀,故磷的损失很少。由实验可知,脱氟过程中磷的收率达到95%左右,高于现行二段中和法中脱氟过程的磷收率(60%~70%)。由于新工艺生产过程中没有肥料级磷酸氢钙产生,饲钙产品磷收率大于90%,高于二段中和法的磷收率(65%左右),最终使磷矿石中总磷利用率大于85%,远远超过二段中和法的总磷利用率(近60%)。

(3)提高产率,降低成本。新工艺提前分离了杂质和酸渣,又采用新型高效的脱氟方法脱氟,使磷矿中85%以上的磷转化为饲钙,在投料量相同的情况下,产量提高20%以上,因而大大降低了成本。

### 3 新旧工艺对比

旧工艺取自四川某化工集团3万t/a的饲钙生产装置,新工艺于2004年6月10—15日也在该装置上进行,此时旧工艺装置设备刚刚检修。在检修期间,该化工集团按新工艺要求增设了1台带式过滤器、2台灰乳喷射器、1台电磁流量计、2台双隔膜计量泵、1台在线酸度计等设备。主要原料磷矿粉( $P_2O_5$ 质量分数 $\geq 30\%$ )由云南开阳矿供给,稀盐酸为该化工集团甲烷氯化物生产中的副产物(质量浓度 $\leq 200$  g/L),饲钙产品按HG 2636—2000标准检测。新工艺工业应用试验装置运行稳定,效果显著。表1给出了新旧工艺生产成本、产品收率对比,表2给出了新旧工艺生产的饲钙产品质量对比。

表1 新旧工艺生产成本、产品收率对比

	磷矿粉 单耗/t	稀盐酸 单耗/t	煤单耗/ t	电单耗/ kW·h	产率/ %
新工艺	1.6	5.1	0.20	125	93
旧工艺	2.2	7.1	0.25	150	65

表2 新旧工艺生产的饲钙产品质量对比

	指标数值 (HG 2636—2000)		
	新工艺	旧工艺	
质量分数/%			
钙	$\geq 21.00$	23.01	22.30
磷	$\geq 16.00$	18.06	16.90
氟	$\leq 0.18$	0.12	0.16
重金属(以Pb计)	$\leq 0.003$	$< 0.003$	0.003~0.005
砷	$\leq 0.003$	$< 0.003$	0.003~0.004
细度(通过500 $\mu$ m筛)/%	$\geq 95$	96	98

从表2可以看出,用同样的原料,按新工艺生产得到的饲钙产品各项指标均符合HG 2636—2000的规定,而按现行工艺生产的饲钙产品,重金属和砷含量2项指标不符合标准规定,质量偏低。由表1可知,用新工艺生产饲钙,不仅产量上升,而且原料和燃动消耗也明显下降,每吨产品磷矿粉用量下降0.6 t,稀盐酸用量下降2.0 t,煤耗下降0.05 t,电耗下降25 kW·h。按磷矿粉价250元/t、稀盐酸价30元/t、煤价400元/t、电价0.3元/(kW·h)计算,每吨饲钙成本下降237元,按每年生产3万t饲钙计算,共节约成本近711万元。

### 4 结论

去渣一段中和盐酸法饲钙生产新工艺优于目前的不去渣二段中和生产工艺,不仅能大大提高原料磷矿石中磷的利用率,提高脱氟效果,获得更高质量的产品,而且还具有流程短、投资省、操作条件简化、生产能力提高、生产成本下降等优点,基本上解决了目前国内盐酸法饲钙生产中脱氟效果低、总磷利用率低两大问题,为现有饲钙生产工艺的改造提供了技术参考。

### 参考文献

- [1] 杨万文.[J].化工设计通讯,2000,26(3):33-35.
- [2] 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学(下册)[M].北京:高等教育出版社,2004.1023-1024.
- [3] 皮埃尔·贝凯.磷矿和磷酸——湿法磷酸的原料、工艺和经济[M].北京:化学工业出版社,1988.
- [4] 汤德元,瞿德沛.磷、磷肥和磷酸盐生产工艺[M].贵阳:贵州科技出版社,1990.
- [5] 张广平,钟昌喜.[J].化学世界,1998,(11):573-575.
- [6] 周本省.工业水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2002.15-16.
- [7] 张翠荣,贾振宇.[J].上海化工,2004,29(5):28-30.■

## 陶氏化学宣布在中国成立陶氏中心

陶氏化学公司(Dow Chemical Company)今天宣布将在中国成立陶氏中心(Dow Center),进一步显示陶氏对中国市场的承诺以及在中国作长远发展的信心。新的陶氏中心将包括一个先进的研发中心以及信息技术中心,今后还计划增设其他服务和支援设施。有关的评估研究正在进行中,中心的信息技术设施估计会在12个月之内准备完毕,整个中心将在3年内全面启用,到2007年底将创造600个新增职位。即将成立的信息技术中心会为陶氏全球提供系统和 workflows 支援服务;研发中心将配合市场需求研发科学及技术新方案,扩大目前及日后的产品应用平台,巩固陶氏的业务增长。