

工艺与设备

溶剂萃取法净化湿法磷酸新工艺

钟本和, 李 军, 陈 亮

(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要:对贵州瓮福磷矿所制湿法磷酸进行了溶剂萃取的中间试验,考察中试设备及材质的适应性,对以磷酸三丁酯作萃取剂净化湿法磷酸的工艺流程和相关技术进行了研究,完成了3 000 t/a P_2O_5 湿法磷酸净化中试试验。

关键词:磷酸净化;溶剂萃取;振动筛板塔

中图分类号:TQ126.3;TQ028.32

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)03-0048-03

A new process for purifying wet-process phosphoric acid by solvent extraction

ZHONG Ben-he, LI Jun, CHEN Liang

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The pilot test for the purification of wet-process phosphoric acid produced at Guizhou Hongfu phosphate rock is studied in virtue of the process of solvent extraction. The feasibility of the pilot devices such as mixing-settling tank, reciprocating plate column, and their material is examined, the process and correlative technologies for wet-process phosphoric acid purification which used tributyl phosphate as extractant are studied, and the 3 000 t/a wet-process phosphoric acid purification pilot test is accomplished.

Key words: phosphoric acid purification; solvent extraction; reciprocating-plate column

磷酸盐是我国出口创汇的主要产品之一,因热法磷酸杂质含量低,工业级以上的磷酸盐过去均用热法磷酸生产。由于生产热法磷酸的原料黄磷每吨耗电量高达13 500~14 500 kW·h,致使产品成本居高不下。湿法磷酸因其生产成本低廉,经过净化后可以取代热法磷酸生产磷酸盐及相关产品,各国竞相研究开发,试图找出一种净化湿法磷酸的好方法^[1-3]。开发湿法磷酸净化技术一直是磷酸工业界的一大难点,目前世界上也只有为数不多的采用溶剂萃取工艺的工业化装置在运行,关于流程设备及相关参数的报道较少。国内尚处于试验研究阶段^[4-6]。四川大学与宏福实业有限总公司合作开发出了溶剂萃取法净化湿法磷酸技术,并建立了1 000 t/a P_2O_5 中试装置,考察了中试设备及材质的适应性,测定了原料酸预处理、溶剂萃取、洗涤、反萃、浓缩等中试各环节的工艺参数,制得的净化磷酸达到现行热法工业磷酸的各项质量标准,其原料磷酸有效利用率高达98%以上。中试结果表明,新工艺流程短,产品成本与能耗低,适合我国磷矿资源特点,为我国湿法磷酸净化技术的工业化奠定了基础。

1 中试装置

1.1 中试工艺流程

湿法磷酸净化的中试工艺流程如图1所示。

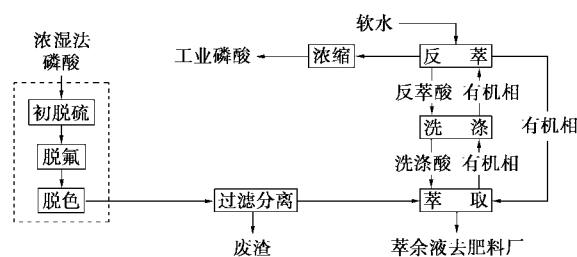


图1 湿法磷酸净化中试工艺流程

将来自磷酸工段的浓湿法磷酸加入脱硫脱色槽,与脱硫剂、脱氟剂、脱色剂反应,除去大部分 SO_4^{2-} 、 F^- 离子和色素,经过滤机分离固相,得到预处理磷酸。将该磷酸加入萃取槽中,与溶剂逆流接触,磷酸被萃入萃取剂,杂质留在萃余酸中,送去制肥。含磷酸的萃取剂进入洗涤槽,被净化酸洗涤,进一步洗除杂质后进入反萃塔,经脱盐水反萃得到净化磷酸,萃取剂返回萃取槽循环使用。净化磷酸经浓缩

收稿日期:2004-12-02

作者简介:钟本和(1939-),女,大学,教授,研究方向为磷化工新工艺;李军(1966-),男,教授,研究方向为分离科学与技术,通讯联系人,028-85460936,lijunt@163.net。

除去部分水分,同时回收夹带的少量有机相,得到产品磷酸。

1.2 主要设备

(1)脱硫脱色槽。该槽是采用单层搅拌的圆筒形槽。将磷酸、磷矿粉和活性炭加入槽内,磷酸中的 SO_3 与磷矿粉反应,生成石膏结晶,从而使磷酸中大部分 SO_3 被脱除,活性炭则脱除磷酸中的色素。

(2)萃取槽。由连接在一起的8只长方形槽组成,每只长方形槽又分成混合室和沉降室2部分。磷酸(水相)和磷酸三丁酯(TBP,有机相)在混合室内被充分搅拌混合后进入沉降室分相,经过几次“混合-沉清”过程, H_3PO_4 被萃取进入有机相,完成萃取过程。

(3)洗涤槽。该槽的结构与萃取槽相同,也是由8只起“混合-沉清”作用的长方形槽构成。将部分净化酸作洗涤液返回洗涤槽,从有机相中萃出杂质,纯度达到质量要求的 H_3PO_4 进入反萃塔。

(4)反萃塔。反萃塔为直立圆筒形塔,主要由塔体和振动筛板2部分组成。塔内的振动筛板由具有较大孔隙率的多层小孔筛板按一定间距串联而成的板束组成,在动力驱动下可沿垂直方向振动,使塔内物料充分搅动混合。软水(水相)由塔上部加入,含磷酸的萃取剂(有机相)由下部进入,两相在塔内振动筛板的作用下被充分混合与传质,软水相由上而下,而有机相在由下而上的运动中 H_3PO_4 不断被反萃,反萃出的磷酸得到净化,从而完成磷酸的净化过程。

2 试验结果

2.1 萃取剂的筛选

笔者对不同萃取剂进行了筛选试验,如甲基异丁基酮、磷酸三丁酯、异丙醚、正丁醇、异戊醇等,并进行了混合萃取剂的萃取性能试验,从简化工艺流程、适宜的 P_2O_5 萃取率和净化磷酸质量等因素来考虑,最终选定了与磷酸基本不互溶的磷酸三丁酯为萃取剂。

2.2 脱色剂的选择

脱色剂主要以活性炭和双氧水为主,分别对不同种类颗粒活性炭和粉末活性炭进行了试验,结果表明,双氧水的脱色效果不如活性炭,其中粉末活性炭的脱色效果最佳,用量为0.5%即可达到脱色要求,净化磷酸的色度可达20黑曾。

2.3 萃取槽中 P_2O_5 含量的变化

试验采用串联式8级萃取,其结果列于表1。

磷酸进入萃取槽后,1~3级萃取 P_2O_5 含量变化较大,经萃取结果显示,4级萃取即可。经过4级萃取后萃取槽中 P_2O_5 的含量变化不大,已达到平衡,说明萃取效果很好,已获得预期效果。

表1 萃取过程中萃取剂所含 P_2O_5 的变化

萃取级数	1	2	3	4	5	6	7	8
P_2O_5 质量分数/%	11.06	7.73	4.87	4.91	4.49	4.50	4.53	4.55

2.4 洗涤槽中 P_2O_5 含量的变化

洗涤槽 P_2O_5 含量的变化如表2所示,结果表明,洗涤槽经2~3级萃取后,萃取相中 P_2O_5 含量已经平衡。

表2 洗涤过程中萃取剂所含 P_2O_5 的变化

萃取级数	1	2	3	4	5	6
P_2O_5 质量分数/%	9.61	10.37	10.50	10.47	10.07	10.04

2.5 原料磷酸中 SO_3 脱出试验

SO_3 (用其代表性的阴离子—— SO_4^{2-} 离子表示)脱出可用钠盐(NaCl)、钡盐(BaCO_3)、磷矿粉等。农用湿法磷酸中 SO_4^{2-} 离子含量较高。因二水法湿法磷酸要求获得好的石膏晶体,通常应在 SO_4^{2-} 离子过量的情况下操作,通常过量2%~3%。笔者采用分步脱出的方法脱出原料磷酸中的 SO_4^{2-} 离子。试验中先用磷矿粉和碳酸钠处理, SO_4^{2-} 离子质量分数可从3.0%~3.2%下降至0.1%~0.3%,再利用萃取剂脱出剩余的 SO_4^{2-} 离子,就可达到工业级磷酸要求。为了考察新工艺对原料磷酸变化的适应性,分别对4种不同的原料磷酸样品中 SO_4^{2-} 离子含量在净化过程中的变化进行了测试,数据见表3。可见, SO_4^{2-} 离子脱出效果很好,说明新工艺对原料磷酸变化的适应性强。

表3 SO_4^{2-} 离子含量在净化过程中的变化

	SO_4^{2-} 离子质量分数/ 10^{-6}			
	1	2	3	4
原料磷酸	24885	28357	18660	36405
中间槽酸	1551	1273	4371	4252
最终产品	20	21	41	34

2.6 Fe^{3+} 离子脱出试验

分别对6种不同的原料磷酸样品中 Fe^{3+} 离子含量在净化过程中的变化进行了测试,结果如表4所示。从表4可见, Fe^{3+} 离子的脱出主要是在萃取和洗涤阶段,虽然各原料磷酸中的 Fe^{3+} 离子含量不

同,但经萃取和洗涤后,最终产品中 Fe^{3+} 离子含量却差别不大,说明萃取剂对阳离子脱出效果较好。

表 4 Fe^{3+} 离子含量在净化过程中的变化

	Fe^{3+} 离子质量分数/ 10^{-6}					
	1	2	3	4	5	6
原料磷酸	2693		2673	2693	3572	3180
中间槽酸	2773	2937	3400	3251	3980	4330
最终产品	23	30	60	49	20	22

2.7 反萃塔各段磷酸密度的变化

在反萃塔内从上到下设置了 4 个取样孔,在不同振动频率下测定的磷酸密度变化数据见表 5。

表 5 反萃塔磷酸密度变化

振动频率/Hz	磷酸密度/ $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$			
	1	2	3	4
24	1.16	1.28	1.23	1.23
19	1.14	1.24	1.25	1.25
14	1.18	1.21	1.20	1.22

反萃塔内从上到下各段磷酸密度的变化是比较有规律的,到塔下段基本稳定。振动频率在 14 ~ 24 Hz 范围内变化对磷酸密度没有明显影响,操作弹性较大。

3 产品质量及物料消耗

3.1 产品质量

中试产品质量检测结果与现行热法工业磷酸标准比较见表 6,可见,各项指标均符合热法工业磷酸标准要求。

表 6 热法工业磷酸标准与中试产品数据

指标项目	优等品	一等品	合格品	中试数据
色度/黑曾	≤ 20	≤ 30	≤ 40	≤ 20
磷酸质量分数/%	≥ 85.0	≥ 85.0	≥ 85.0	≥ 85.1
氯化物(以 Cl 计)质量分数/%	≤ 0.0005	≤ 0.0005	≤ 0.001	≤ 0.0001
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)质量分数/%	≤ 0.003	≤ 0.005	≤ 0.01	≤ 0.002
铁质量分数/%	≤ 0.002	≤ 0.002	≤ 0.005	≤ 0.005
砷质量分数/%	≤ 0.0001	≤ 0.005	≤ 0.01	≤ 0.00005
重金属(以 Pb 计)质量分数/%	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.05	≤ 0.0003

3.2 物料消耗

按目前市场价格和物料消耗计算的中试产品成本列于表 7 中。热法磷酸的成本至少为 4 500 元/t,而净化湿法磷酸的成本为 2 462.1 元/t,大大低于热法磷酸生产成本。

表 7 物料消耗及产品成本

物料	消耗 ^① /t	价格/元 $\cdot\text{t}^{-1}$	合计/元
原料湿法磷酸(100% P_2O_5)	1.2600	1800	2268.0
磷酸三丁酯	0.0040	24000	96.0
活性炭	0.0025	5000	12.5
碳酸钡(质量分数 $\geq 98\%$)	0.0020	1400	2.8
碳酸钠(质量分数 $\geq 98\%$)	0.0030	1200	3.6
稀释剂	0.0010	7000	7.0
磷矿粉(P_2O_5 质量分数 30%)	0.0168	130	2.2
其他(水、电、气及工资)		70	70
合计			2462.1

注:①是按 1 t 100% P_2O_5 的净化磷酸计算。

4 结论

(1) 3 000 t/a P_2O_5 中试试验结果表明,所采用的流程合理可行,经济效益好,这是我国首次开发成功的湿法磷酸净化工艺,具有自主知识产权。

(2) 中试装置所采用的振动筛板塔从结构和效果上均是成功的,具有国际水平(国外多用脉冲塔)。

(3) 将脱氟、初脱硫、脱色或脱氟操作集合在一个工序完成,不仅综合效果优于分步进行的效果,而且简化了工艺。

(4) 将含硫酸钡的酸相送入萃取塔后随萃余酸一起去制造肥料,解决了分离硫酸钡的难题。工艺流程中包含 3 次脱硫,脱硫剂用量少。

(5) 用瓮福磷矿生产的湿法磷酸通过该中试装置净化所得的产品中各物质质量分数为: $w(\text{SO}_4^{2-}) \leq 0.01\%$, $w(\text{Fe}) \leq 0.005\%$, $w(\text{Cl}) \leq 0.0001\%$, $w(\text{重金属})(\text{以 Pb 计}) \leq 0.0003$, $w(\text{As}) \leq 0.0005$;色度 ≤ 20 黑曾,达到工业级热法磷酸的质量标准,且成本大大低于热法磷酸。

(6) 净化磷酸收率为 75% ~ 80%,萃余酸返回制肥系统获得有效利用,粗磷酸利用率可达 98%,溶剂损耗 $\leq 0.5\%$ 。

参考文献

- [1] 江玉明,李道纯,苏元复,等.[J].化学学报,1982,33(4):310-318.
- [2] 李以圭,李洲,费维扬,等.液液萃取过程及设备(1)[M].北京:原子能出版社,1981.
- [3] 王辛龙,万先达.[J].磷肥与复肥,2001,3(2):32-34.
- [4] 蒋丽红,赵声兰.[J].云南化工,2000,2(1):29-31.
- [5] 吕中,陈吉圣,李川娜,等.[J].四川联合大学学报(工程科学版),1999,3(2):54-59.
- [6] 纪智玲,王红心,李茂林,等.[J].化学工程师,2001,4(2):26-28. ■