

# 净化湿法磷酸产品中硫含量偏高的原因分析及对策

孙志岩

(贵州宏福实业开发有限总公司, 贵州 福泉 550501)

**摘要:** 简单介绍了湿法磷酸净化工艺, 分析了用湿法磷酸净化工艺制得工业级磷酸中硫含量偏高的原因: ①原料磷酸质量不稳定; ②原料酸中固含量偏高; ③磷酸预处理反应时间不足; ④磷酸预处理反应温度偏低; ⑤板框压滤机操作不当; ⑥萃取控制不当。为此特增设了 60 m<sup>3</sup> 的原酸储槽, 严格控制原酸流量为 1.0 m<sup>3</sup>/h, 反应温度 60~70℃, 同时加强了板框压滤机的操作及清洗等措施, 使预处理工序的脱硫率达到 88% 以上, 满足了预处理工序的脱硫要求。

**关键词:** 湿法磷酸; 脱硫; 净化; 改造

中图分类号: TQ126.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0055-02

## Analysis on higher sulfate content in purified phosphoric acid product by wet process and its improvement

SUN Zhi-yan

(Guizhou Hongfu Industrial Development Company, Ltd., Fuquan 550501, China)

**Abstract:** The wet process for phosphoric acid (WPA) purification is introduced briefly, and the reasons causing higher sulfate content in purified phosphoric acid product by the wet process are analyzed as follows: unstable phosphoric acid quality, higher solid contents in WPA, not enough reaction time and reaction temperature in WPA pretreatment stage, improper operation of sheet filter and manipulation in extraction stage. So a tank with volume of 60 m<sup>3</sup> was installed to store WPA, the flow rate of phosphoric acid is strictly controlled at 1.0 m<sup>3</sup>/h, the reaction temperature is 60~70℃, the operation and washing for sheet filter are strengthened simultaneously. And the desulfuration rate in pretreatment stage is made up to 88% after modification, which satisfies the demand of desulfuration.

**Key words:** wet process phosphoric acid; desulfation; purification; transformation

热法黄磷因市场价格带来产量受限的问题促使许多磷酸盐生产企业纷纷采用湿法磷酸来制备高纯度磷酸盐产品。由于湿法磷酸产品中含有浓度较高的硫酸根离子, 因此要制备工业级磷酸或食品级、电子级磷酸盐产品, 首先就要除去过多的硫酸根离子。

四川大学与贵州宏福实业开发总公司联合开发的湿法磷酸净化生产工业级磷酸工艺已获成功, 并在贵州宏福实业开发总公司建成 1 套 1 000 t/a (以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 计) 的中试装置。从实验室试验放大到中试装置后, 由于受各种因素的影响, 生产工艺参数波动较大, 产品中硫酸根离子浓度经常超出工业级磷酸的国家标准要求。笔者分析了中试产品中硫含量偏高的原因, 并相应提出了一些解决问题的办法。

## 1 工艺简述

### 1.1 脱硫原理

硫酸根离子是湿法磷酸净化过程中较难处理的

杂质。目前, 国内一般采用化学沉淀法, 利用硫酸盐溶解度低的特点脱除硫酸根。最常采用的方法是加入脱硫剂形成硫酸钙和硫酸钡沉淀, 该法脱硫剂原料碳酸钡价格较高, 且形成的硫酸钡较难过滤, 故采用两步法进行脱硫: 第一步通常采用磷矿粉作脱硫剂, 利用其所含的碳酸钙与硫酸根离子生成硫酸钙沉淀; 第二步采用碳酸钡作精脱硫剂<sup>[1]</sup>。根据实验数据, 90% 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 要在第一步脱硫过程中生成沉淀, 方能保证整个工艺的脱硫效果。

### 1.2 流程简述

该装置采用的原料粗磷酸来自贵州瓮福磷肥厂, 以 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 计其质量分数约为 48.0%。由于净化装置容量较小, 因此原料酸直接由浓缩后的粗磷酸槽供给, 其中固体质量分数约为 3.5%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量分数约为 3.5%。

湿法磷酸净化工艺首先经过脱硫、脱氟、脱钡后, 将含有硫酸钙沉淀的粗磷酸通过过滤分离, 从而

得到过滤酸。过滤酸再经过萃取、洗涤、反萃取及后处理等几个工序,最后得到净化磷酸,流程简图如图 1 所示。

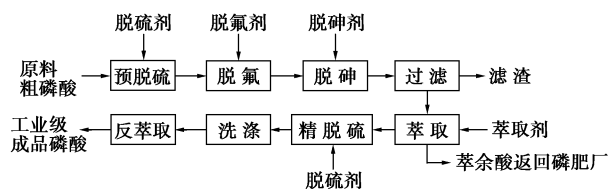


图 1 湿法磷酸的工艺流程简图

## 2 硫酸根离子含量高的原因分析及对策

### 2.1 原料粗磷酸质量不稳定

由于贵州瓮福磷肥厂生产磷酸采用混矿作原料,矿浆品位不能保持稳定,直接导致了净化磷酸装置中原料粗磷酸质量的不稳定。表 1 是 2004 年原料磷酸的分析数据。

表 1 原料磷酸的质量分析 %

| 原料粗磷酸质量<br>分数(以 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 计) | 48.37 | 50.09 | 42.73 | 47.28 | 49.54 | 49.57 | 41.04 | 47.29 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量分数               | 2.88  | 7.14  | 2.90  | 0.37  | 3.43  | 4.55  | 0.57  | 2.00  |

脱硫剂的加入量是根据硫酸根离子的含量来决定的。由于原磷酸质量参数变化较大,且中试装置目前采用人工投加脱硫剂,脱硫剂的加入量不易控制,投加量过少会导致脱硫效果不佳,过多则会带来脱硫剂的浪费。笔者认为可采取以下几种措施解决这一问题:①适当增大原酸储槽的缓冲能力,尽量减小原粗磷酸质量的变化幅度;②根据原酸的分析数据及时调整脱硫剂的加入量,做到计量加入;③加强操作,及时巡检,以保证粗磷酸流量的稳定。

### 2.2 固含量偏高

由于原料酸中固含量偏高,影响了磷酸过滤时料浆的性能,并相应增加了板框压滤机的负荷,造成过滤不完全。笔者认为可采用以下办法:①在原酸储槽中增设斜板以增强沉降功能,使磷石膏预沉降一次,并予以分离;②适当提高原酸泵的入口管高度,尽量减少进入系统磷石膏的量;③必要时设计 2 个缓冲槽,1 个用于沉降分离,1 个用于储存澄清液。

### 2.3 预处理反应时间不足

对湿法磷酸净化的脱硫研究结果表明:随反应时间的加长,硫的脱除率明显提高。磷酸预处理反应时间不足,导致硫酸根不能全部转化成沉淀物。当脱硫剂量较低时,反应时间对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 脱除率的影

响不大。试验结果表明脱硫反应时间必须保证在 4 h 以上,可以通过增大反应器尺寸、槽内增加折流板、增设溢流堰或改连续反应为间歇反应等措施来延长磷酸的反应停留时间,以保证预处理反应完全。

目前,装置采用的预处理槽共有 3 个,有效体积约 7.0 m<sup>3</sup>,为保证充足的脱硫反应时间,原酸流量控制不宜超过 1.0 m<sup>3</sup>/h。

### 2.4 反应温度偏低

表 2 列出了不同温度下硫酸钙在水中的溶解度<sup>[2]</sup>。

表 2 不同温度下硫酸钙在水中的溶解度 g/L

| 温度/℃ |  | 0     | 18    | 25    | 40    | 75    | 100   |
|------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|      |  | 1.759 | 2.016 | 2.080 | 2.097 | 1.847 | 1.619 |

注:硫酸钙在磷酸中也有一定的溶解度,为 1.0~2.0 g/kg。

由表 2 中数据可知,温度较低或较高都有助于硫酸钙的沉淀。但温度偏低时形成的硫酸钙结晶颗粒细小,在过滤分离过程中,给过滤分离带来困难。而温度过高,又会导致磷酸对设备腐蚀的加剧,因此温度应选择在 60~70℃ 为宜。通过在反应器内增设蒸汽盘管或使用夹套换热的方式来保证反应温度,并增添温度计以监测反应温度。

### 2.5 过滤操作不当

板框压滤机操作不当会导致部分硫酸钙透滤进入滤液。主要原因有:①在更换滤布过程中不能很好地对滤盘及滤孔进行清理,影响了新滤布的平整度,降低了过滤效果;②因操作不当,造成滤布破损,降低了滤布使用寿命,使硫酸钙结晶透滤;③滤布的洗涤再生水温度控制不当,由于装置采用的滤布为涤纶材质,过高的洗涤水温度会加速滤布的老化,并促使磷酸中的氟硅酸盐水解生成硅胶及胶状的氟化钙,造成滤孔堵塞。而洗涤水温度过低,会影响洗涤效果,因此洗涤水温度应控制在 60~70℃ 为宜。

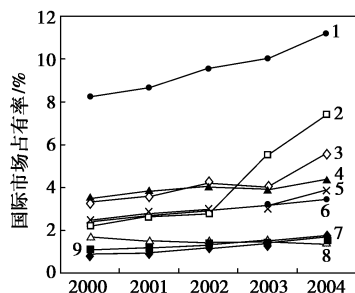
### 2.6 萃取控制不当

萃取控制不当会导致中间净化酸的精脱硫困难。当过滤酸中硫酸钙及氟化钙含量较高时,会在萃取塔中沉积,并会增加磷酸黏度,影响萃取效果。通过研究铁、镁等阳离子对硫酸钡晶体成长的影响可知,当萃取后的磷酸中仍有较多的阳离子存在时,它又会对硫酸钡晶体的生长起抑制作用,使硫酸钡颗粒细小而不易沉积,影响精脱硫效果。

磷酸经过预处理及后处理后,如仍有较高浓度的硫酸根离子,作为一种补救措施,可在洗涤过程中加入少量苛性钠溶液,使残留的、不溶性的硫转变成

(下转第 58 页)

1.68% 下降到 2005 年的 1.32%，其余行业的产品出口都呈上升趋势，其中以无机化工产品的出口增幅最大，从 2000 年的 8.24% 上升到 2004 年的 11.23%，在世界市场上占有相当的份额，化肥从 2002 年开始增幅也很快，从 2.77% 增至 2004 年的 7.39%，橡胶及制品从 2004 年的 4.39% 增加到 2005 年的 5.57%。



1—无机化工产品；2—有机化工产品；3—橡胶及制品；  
4—染料、鞣料及着色料；5—其他化学原料及产品；6—化肥；  
7—塑料及制品；8—医药品；9—精油、香料及盥洗品；

图 1 我国化工行业产品的国际市场占有率

### 2.2 显性比较优势指数

显性比较优势指数(RCA)是指一个国家某种商品的出口额占该国所有商品出口总值的份额与世界该类商品出口额占世界所有商品出口份额的比率。

(上接第 56 页)

可溶性硫酸根离子而进入水相，在后续的反萃取过程中达到与成品磷酸分离的目的。

### 3 改造情况

表 3 列出了 2004 年 8 月及 2006 年 3 月贵州宏福实业开发总公司对装置进行改造后的一些相关数据。

表 3 净化磷酸的质量分析

| 2004 年 8 月                       |                                  |      | 2006 年 3 月                       |                                  |      |                                  |
|----------------------------------|----------------------------------|------|----------------------------------|----------------------------------|------|----------------------------------|
| 原料酸                              | 过滤酸的                             | 预处理  | 原料酸                              | 过滤酸                              | 预处理  | 成品酸                              |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量 | 脱除率/ | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量 | 脱除率/ | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 质量 |
| 分数/%                             | 分数/%                             | %    | 分数/%                             | 分数/%                             | %    | 分数/10 <sup>-6</sup>              |
| 3.10                             | 0.58                             | 81.3 | 3.87                             | 0.5                              | 87.1 | 74                               |
| 3.28                             | 0.85                             | 74.1 | 4.15                             | 1.28                             | 69.2 | 36                               |
| 3.66                             | 0.96                             | 73.8 | 4.31                             | 0.28                             | 93.5 | 35                               |
| 2.90                             | 0.38                             | 86.9 | 4.63                             | 0.47                             | 89.8 | 143                              |
| 2.78                             | 0.41                             | 85.3 | 3.23                             | 0.22                             | 93.2 | 138                              |
| 2.00                             | 0.60                             | 70.0 | 4.91                             | 0.27                             | 94.5 | 60                               |
| 2.60                             | 1.11                             | 57.3 | 3.76                             | 0.34                             | 91.0 | 77                               |

装置改造后，系统增设了 60 m<sup>3</sup> 的原酸储槽，原

其计算公式为：

$$RCA_{ijt} = (X_{ijt}/X_{it}) / (X_{wjt}/X_{wt})$$

RCA<sub>ijt</sub> 为 i 国在 t 时期的第 j 种商品的显性比较优势指数，X<sub>ijt</sub> 为 i 国在 t 时期的第 j 种商品的出口额，X<sub>it</sub> 为 i 国在 t 时期的所有商品的出口额，X<sub>wjt</sub> 为世界在 t 时期的第 j 种商品的出口额，X<sub>wt</sub> 为世界在 t 时期的所有商品的出口额。若 RCA<sub>ijt</sub> > 1，则说明 i 国 j 种的商品出口具有显性比较优势；若 RCA<sub>ijt</sub> < 1，则说明 i 国 j 种的商品出口具有显性比较劣势；若 RCA<sub>ijt</sub> = 1，则说明既无优势也无劣势。RCA<sub>ijt</sub> 的值越大，表明该种商品的显性比较优势越强。我国化工行业产品的显性比较优势指数见表 1。

表 1 我国化工行业产品的显性比较优势指数

| 行业        | 2000 年 | 2001 年 | 2002 年 | 2003 年 | 2004 年 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 有机化工产品    | 0.596  | 0.615  | 0.579  | 0.547  | 0.529  |
| 无机化工产品    | 2.057  | 1.966  | 1.878  | 1.719  | 1.727  |
| 染料、鞣料及着色料 | 0.872  | 0.866  | 0.809  | 0.672  | 0.662  |
| 医药品       | 0.420  | 0.340  | 0.279  | 0.247  | 0.204  |
| 精油、香料及盥洗品 | 0.270  | 0.261  | 0.260  | 0.266  | 0.259  |
| 化肥        | 0.541  | 0.604  | 0.574  | 0.953  | 1.136  |
| 塑料及制品     | 0.224  | 0.218  | 0.236  | 0.240  | 0.268  |
| 橡胶及制品     | 0.851  | 0.807  | 0.824  | 0.756  | 0.857  |
| 其他化学原料及产品 | 0.607  | 0.628  | 0.585  | 0.540  | 0.597  |

料粗磷酸流量严格控制为 1.0 m<sup>3</sup>/h，同时加强了板式压滤机的操作及清洗，使预处理磷酸的脱除率达到 88% 以上。由表 3 中数据可知，经过改进后的预处理工序基本能满足脱除的要求。

目前，在大规模湿法磷酸净化生产过程中，脱磷工艺尚有许多需要改进的地方。通过分析净化磷酸产品中硫酸根离子含量偏高的原因，说明影响脱除率的原因除与物料品质有关外，还与脱除方式与控制方法有关。因此掌握硫酸根的脱除方法，对于后工序的生产控制、净化深加工制备各种等级的磷酸都有着重要的意义。

### 参考文献

[1] 蒋丽红,刘中华,王亚明,等.湿法磷酸中硫酸钡的结晶动力学研究[J].化学通报,2004,67(9):74-77.  
[2] 黄燕,傅亚男,胡健,等.湿法磷酸的脱磷研究[J].贵州工业大学学报,2001,30(3):68-74.  
[3] 杨建中.湿法磷酸的净化技术[J].磷肥与复肥,2004,19(6):14-17.  
[4] 江善襄.磷酸、磷肥与复混肥料[M].北京:化学工业出版社,1999.■