

湿法磷酸循环萃取无脱氟工艺研究

刘 潇,寇晓倩,黄娇妹,魏 欢,李小云*

(河北科技大学 化学与制药工程学院,河北 石家庄 050018)

摘要:研究了一条湿法磷酸循环萃取无脱氟工艺路线,不添加除氟剂,仅通过控制盐酸量即可得到氟质量分数较低的磷酸。实验结果表明:20 g 磷矿粉中添加盐酸 46 mL 时实验结果最理想,此时循环过程中萃取液的磷氟比保持在 230~300,且萃取率最高可达 95%;为使实验过程简便可控,探讨了工艺路线的中控条件,结果表明控制每一步萃取液的 pH 为 0.3~0.5 即可得到较好的实验结果。

关键词:循环萃取;无脱氟;饲料级磷酸氢钙

中图分类号:S816.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0078-03

Purification of wet-process phosphoric acid by cycle extraction method in absence of fluorine-removal agent

LIU Xiao, KOU Xiao-qian, HUANG Jiao-mei, WEI Huan, LI Xiao-yun*

(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The purification of wet-process phosphoric acid is performed by cycle extraction method without addition of fluorine-removal agent. The phosphoric acid with low concentration of fluorine can be achieved only by controlling the concentration of hydrochloric acid. The results show that $m(\text{P}_2\text{O}_5)/m(\text{F})$ in solution keeps around 230-300 and the extraction rate is up to 95% under the following conditions: 20 g of phosphate rock powder and 46 mL of hydrochloric acid. In order to make the experiment process simple and controllable, the optimization of process is explored. The result shows that controlling the pH around 0.3-0.5 in each step can lead to the good experimental results.

Key words: cycle extraction; without defluorization; feed grade calcium hydrogen phosphate

目前,国内生产饲料级磷酸氢钙大部分使用湿法磷酸法^[1],即用盐酸或硫酸萃取磷矿粉生产出粗磷酸,再经过脱氟、中和、干燥等程序生产出饲料级磷酸氢钙^[2]。由于矿粉中氟的质量分数较高,据国标 HG 2636—1994 要求,产品中氟质量分数应 $\leq 0.18\%$ 。大多数厂家在盐酸法制备湿法磷酸过程中使用二段中和法进行脱氟^[3-4],但在脱氟过程中会损失大量的磷,使饲料产品中的磷质量分数仅为 50%~60%^[5]。

笔者通过一系列的实验研究探索出一条循环萃取无脱氟的工艺路线,免去了脱氟步骤,且可以提高磷收率。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

磷矿粉:贵州开阳某矿生产,主要成分如表 1 所示。21% 盐酸、柠檬酸钠、乙酸钠、喹钼柠酮等。

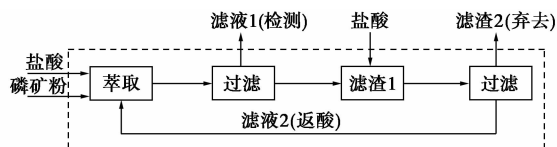
主要实验仪器:电动搅拌器、电子天平、循环水式真空泵、布氏漏斗、坩埚、PHS-25 酸度计、HG-3 恒温磁力搅拌器、PF-1-01 氟离子电极、参比电极等。

表 1 磷矿化学组成

组成	P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	%
质量分数	28.04	51.09	1.97	5.51	6.68	0.34	
组成	Al ₂ O ₃	F	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
质量分数	0.24	2.85	0.38	0.36	0.22		

1.2 实验流程

实验流程如图 1 所示。



注:第一步萃取中仅开始循环时使用盐酸,以后的循环过程中都使用滤液 2 与磷矿粉发生萃取反应。

图 1 实验流程

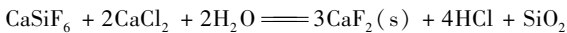
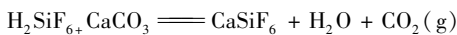
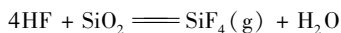
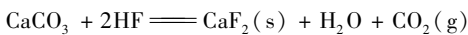
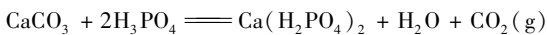
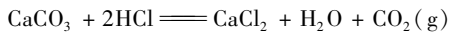
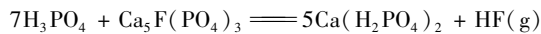
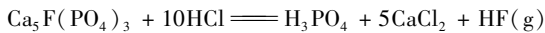
1.3 实验原理

实验流程的关键之处在于循环过程中盐酸的用量,传统的盐酸法湿法磷酸工艺中首先使用稍过量的盐酸将磷矿粉完全分解,再进行脱氟,从而达到要求。但磷矿粉中大约含有 50% 的氧化钙,在反应过

程中会消耗大量的盐酸,这不仅造成了盐酸的浪费,还使萃取液中磷酸浓度相对降低。

本实验中,首先使用少量的盐酸与磷矿粉进行萃取反应,使萃取液中的磷主要以 H_2PO_4^- 形式出现,但是盐酸用量少在一定程度上使磷矿粉分解不完全,所以在第1次过滤所得的滤渣中再次加入盐酸,进行二次萃取,二次萃取的滤液中主要含有磷酸和剩余的盐酸,此时滤液2再次与磷矿粉反应,进入循环。

循环的关键在于控制合适的盐酸用量,在控制较高萃取率的同时使含氟物质逸出或生成沉淀过滤除去,从而得到磷氟质量比大于230的合格磷酸(实验表明,磷氟质量比 ≥ 230 时,在后续中和实验中可以得到合格的饲钙产品)。萃取过程主要发生以下反应:



1.4 实验步骤与检测方法

将计量好的盐酸在搅拌下加入一定量的磷矿粉中,反应0.5 h,抽滤,抽滤完成后检测滤液中的磷、氟质量分数,同时将滤渣转移到烧杯中,再加入盐酸反应0.5 h,抽滤,此时为滤液2,滤液2中加入矿粉继续进行萃取反应。

利用喹钼柠酮重量法检测磷质量分数;利用氟离子选择性电极法检测氟质量分数。

2 实验结果与讨论

2.1 不同盐酸用量实验

经检测,所使用的磷矿粉中磷质量分数为28.04%,取20 g磷矿粉,加入不同量的盐酸进行萃取循环反应,每循环1次测滤液1中的磷氟质量分

数,同时计算磷氟比和萃取率。实验结果见图2。

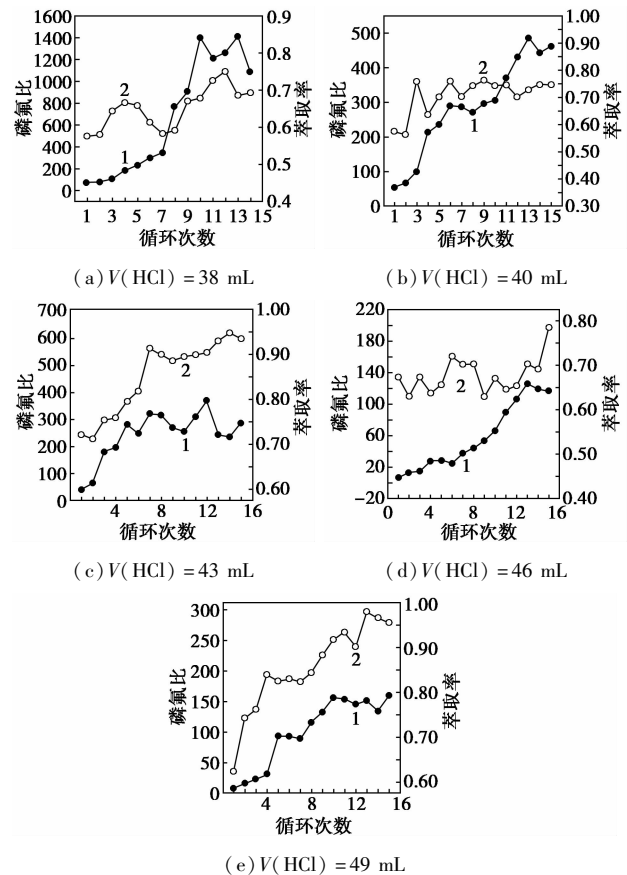


图2 盐酸萃取循环数据图

由图2可以看出,盐酸用量为38 mL时,循环进行3次以后,磷氟质量比即可以达到大于230的要求,继续进行萃取循环,磷氟比可以达到1400左右,此时萃取液中的氟质量分数已经非常少,由于盐酸用量较少,每次循环的萃取率大部分都小于80%;盐酸用量为40 mL时,随着萃取循环的进行,磷氟比可以达到500左右,但此时的萃取率仍然不高;继续增加盐酸用量进行萃取实验,发现盐酸用量为43 mL时,萃取液的磷氟比基本在230~300左右,并且萃取率随着循环的进行可以达到95%左右;盐酸用量为46、49 mL时,此时的萃取率虽然较高,但是磷氟比已经达不到要求,由于盐酸用量多,磷矿粉中的氟等杂质进入到了萃取液中。

(上接第77页)

- [4] 罗光华,郑典模,李广梅.水乳液乳化剂的选择[J].广东化工,2008,11(35):62-66.
- [5] 陈树东,王惠玲,张洪起.微晶蜡乳液的制备[J].化工科技市场,2008,31(6):9-11.
- [6] 赵建红.汽车清洁上光蜡的研制报告[C].第26届洗涤用品行

业年会,四川省成都市,2006.

- [7] 赵金,陈文艺,曹月坤,等.特种乳化石蜡的制备及应用发展[J].化工科技,2012,20(5):60-63.
- [8] 高西庆.表面活性剂HLB值的分析测定与计算I. HLB值的分析测定[J].精细化工,2001,21(2):62-66.
- [9] 黄惠琴.表面活性剂的应用和发展趋势[J].现代化工,2001,21(5):30-35. ■

2.2 中控条件

该循环的不足之处在于萃取循环进行几次之后,萃取液中磷氟质量比才能达到大于 230 的标准,前几次的萃取液仍需进行脱氟实验,否则不能用于中和。由于萃取液的磷氟比主要与酸度有关,所以笔者测量了每次循环时的 pH,作为选择中控条件的依据。

取磷矿粉 20 g,盐酸用量选取 43 mL 进行萃取循环实验,每次分别测量萃取液中的磷氟比和 pH,实验数据如表 2 所示。

表 2 循环过程中萃取液的 pH 数据表

循环次数	1	2	3	4	5	6	7	8
磷氟比	40	64	181	196	283	248	321	316
pH	—	—	0.15	0.17	0.42	0.38	0.48	0.47
循环次数	9	10	11	12	13	14	15	
磷氟比	269	255	310	369	244	233	287	
pH	0.40	0.38	0.43	0.51	0.34	0.31	0.42	

由表 2 可以看出,磷氟比较低时,萃取液中的 pH 也较低,萃取液中磷氟比为 230 时,pH 稍大于 0.3,pH 为 0.5 时,萃取液的磷氟比可以达到 369,这是因为 pH 低时,萃取液盐酸量较多,萃取出的磷大部分以磷酸形式存在,此时磷矿粉中的氟也被萃取出来,在溶液中以 HF 、 H_2SiF_6 等形式存在,使得萃取液中氟质量分数超标。随着循环的进行,萃取液的 pH 有了一定程度的升高,此时,萃取液中的磷主要以磷酸二氢钙形式存在,氟有一部分在萃取过程中以 SiF_4 的形式逸出,一部分生成 CaF_2 沉淀,所以此时萃取液中的磷氟比可以达到合格。如果萃取液的 pH 继续升高,则一部分磷就可能生成磷酸氢钙沉淀出去,损失掉一部分磷,造成萃取率下降。所以根据表 2 中的数据,在萃取循环过程中控制第 1 步萃取液的 pH 为 0.3~0.5。这样就避免了磷矿粉用量不同时,需反复实验盐酸用量的麻烦,使萃取循环过程更简便可控,同时控制了萃取液中的 pH 不至于过高而造成磷损失。

3 实验工艺特点

3.1 免去脱氟过程

传统的湿法磷酸法制取粗磷酸之后还需使用溶

剂萃取法、化学沉淀法、蒸发浓缩法等方法进行脱氟,工艺复杂,流程长且成本较高,且脱氟效果不稳定,脱氟过程中会损失 20% 左右的磷,最终生产出的饲料级磷酸氢钙产品经常出现氟质量分数偏高的情况。本实验中,将萃取和脱氟合并成一步,通过控制加入盐酸的量使用矿粉自身的钙达到脱氟的目的,简化了操作过程。

3.2 磷收率提高

由于实验要求萃取液中磷大部分以磷酸二氢钙形式存在,所以加入的盐酸量较少,这就使得第 1 次萃取时可能有一部分磷没有被萃取出来,所以实验中增加了二次萃取过程,二次萃取的萃取液中主要成分为萃取生成的磷酸和大部分剩余的盐酸,该萃取液再与磷矿粉进行萃取。这就保证了矿粉中的绝大部分磷能被萃取出来,提高了五氧化二磷的萃取率。

3.3 原料消耗少

萃取循环过程盐酸与磷矿粉反应生成磷酸二氢钙,较传统工艺可以减少 20% 左右的盐酸消耗量;免去了外加脱氟剂进行脱氟的过程,省去了脱氟的成本;在中和过程中是磷酸二氢钙与中和剂(石灰乳或碳酸钙)反应,减少了中和剂的用量,节约了成本。

4 结论

盐酸法萃取循环生产磷酸的过程在技术上可行,操作过程简单,免去了传统工艺的脱氟过程,萃取液中的磷氟比可以达到 HG 2636—2000 的要求,且萃取率较高,并能减少盐酸和中和剂的消耗,经济效益显著。

参考文献

- [1] 段立中,黄国虎. 饲料级磷酸氢钙生产工艺的研究进展[J]. 饲料工业,2013,34(5):12-15.
- [2] 陈焕章. 饲料级磷酸氢钙生产工艺[J]. 宁夏化工,1995(3):18-20.
- [3] 冯胜波,李白玉,等. 湿法磷酸净化的研究现状[J]. 磷矿设计与粉体工程,2012(2):41-43.
- [4] Ahmed A, El-Asmy. Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride [J]. Separation Purification Technology, 2008(61):287-282.
- [5] 朱启安. 饲料添加剂磷酸氢钙一步法制备工艺研究[J]. 云南化工,2001,28(1):16-18. ■