

萃余酸净化利用的现状与展望

杜怀明¹, 罗容珍², 刘兴勇¹, 杨虎¹, 李泞江¹

(1 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 介绍了萃余酸净化利用的方法及其研究进展。近期研究得出的结论有: 萃余酸是今后一段时间湿法磷酸净化不可避免的副产物, 利用萃余酸生产 DAP 是目前主要的处理方式, 但其存在原酸消耗量大和生产过程易结垢等不足; 沉淀法净化萃余酸中的金属杂质离子, 是萃余酸净化利用的主要方向, 指出沉淀剂的选择、开发和沉淀条件的选择是今后研究的重点。

关键词: 溶剂萃取; 萃余酸; 净化; 沉淀

中图分类号: TQ 126.35

文献标识码: A

众所周知, 磷酸的最终用途取决于它的纯度, 而磷酸的纯度一般又取决于其生产方法。磷酸生产的工艺路线主要有两种, 一种是“热法”, 一种是“湿法”。一些工业行业(如食品磷酸盐, 功能磷酸盐等)要求用高品质的磷酸, 目前国内主要用热法磷酸, 但能耗高, 成本也高。如能提高湿法磷酸的纯度, 就能取代价格高昂的热法磷酸。近年来, 用净化后的湿法磷酸逐步取代热法磷酸, 已成为当前精细磷化工研究的热点课题^[1]。

由于湿法磷酸是用天然矿物生产, 因此它除了含磷酸外, 还含有多种杂质, 由于这个原因, 湿法磷酸历来不能作为某些工业生产(如必须用高纯度磷酸的食品工业、光学和光电材料等)的原料, 而只能作肥料用, 另一方面, 热法磷酸虽然纯度高, 能满足制取高纯磷酸的要求, 但需要消耗大量能源。热法磷酸所消耗的热能大约是湿法磷酸的 3 倍, 而电能则大约是 13 倍, 且其生产过程中产生的粉尘及有害气体会对环境造成污染。因此, 目前世界上很多国家都力图从净化湿法磷酸的途径来满足制取高纯度磷酸的要求^[2-3]。

1 湿法磷酸净化

目前, 国外经净化的湿法磷酸的质量已达工业级、食品级标准, 能与热法磷酸的纯度相媲美, 其成本比热法低 20% - 25%, 能耗仅为热法的 1/3 相应的用其制取的精细磷酸盐的成本也比较低, 所以湿法磷酸的市场竞争力越来越大。近几十年, 人们在这一领域已做了相当

多的研究工作^[4-5]。

从近几年国内外开发的湿法磷酸净化技术来看, 主要有化学沉淀法、溶剂沉淀法、离子交换法、结晶法、电渗析法、浓缩法和溶剂萃取法, 还包括复合净化法等^[6-11]。

溶剂萃取也叫液-液萃取或抽提, 是基于磷酸可溶于有机溶剂中, 而其它杂质则不被萃出, 从而使磷酸与杂质分离而达到净化, 其流程如图 1 所示。目前, 溶剂萃取法已成为国外用来净化湿法磷酸的最有效方法之一, 许多国家都开发了自己的流程, 该法也是唯一大规模工业化应用的方法。许多发达国家已正式用溶剂萃取法生产工业级和食品级磷酸^[12]。

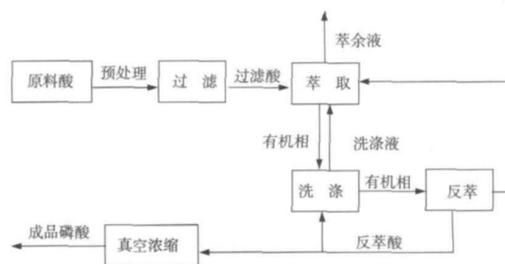


图 1 湿法磷酸溶剂萃取法净化工艺流程

湿法磷酸的净化方法有多种, 各有利弊, 而且单一的方法也不能完全满足净化要求。因此, 往往是以一种方法为主, 辅以另外一种或几种方法, 才能达到深度净化的要求。目前, 世界上主要采用溶剂萃取法来实现湿法磷酸净化的工业化生产, 同时辅之以化学沉淀法、结

晶法等, 以达到生产不同质量净化磷酸的目的^[13]。

在磷酸净化过程中, 磷酸净化率一般控制在 60% - 70% (磷总得率 99%), 其过程不可避免会产生萃余酸, 即萃取后余下的酸, 其具有高 P_2O_5 浓度和高杂质 (铁、镁、铝等金属杂质为原料磷酸的 1.5 - 2 倍) 含量的特点。一直以来, 萃余酸的回收利用都是困扰磷酸净化企业的一个技术难题。

2 萃余酸主要性质及特征

湿法磷酸中的杂质主要来自原料磷矿和硫酸, 少量来自生产过程中添加的各种药剂及试剂, 杂质根据其可溶与否可分为溶解性杂质和非溶解性杂质, 溶解性杂质可分为阳离子型杂质和阴离子型杂质; 非溶解性杂质可分为晶体型杂质和胶体型杂质。在湿法磷酸的深度净化过程中, 现有的方法均有一共同的缺点, 即对阳离子净化效果较好, 对阴离子则难以除去。因此往往需先对其中的阴离子杂质进行预脱除。湿法磷酸的主要杂质见表 1^[14]。

表 1 湿法磷酸中的主要杂质

溶解性杂质		非溶解性杂质	
阳离子型	阴离子型	晶体型	胶体型
铝、铁、镁、钙、铅、砷、钠、钾等	氯、硫酸根、氟等	未分解的磷矿和脉石、硫酸盐、氟化物及氟硅酸盐等	$SiO_2 \cdot H_2O$ 铁的酸性磷酸盐、铁钠的酸性磷酸盐等

湿法磷酸净化的工业化方法是溶剂萃取法, 生产过程中, 萃取后余下的酸称为萃余酸。根据溶剂萃取法的净化原理和生产工艺, 其实质是通过溶剂实现杂质离子在不同产品中的再分配, 萃余酸具有杂质含量高、浓度和粘度大等特点^[15-16]。实验测得典型的萃余酸主要组成见表 2。

表 2 萃余酸组成

P_2O_5	F^-	SO_4^{2-}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Na^+	固含量	密度 /
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	$g \cdot mL^{-1}$
42.87	0.38	0.60	0.55	1.80	0.30	0.79	1.54	1.550
45.66	0.66	1.77	0.79	2.56	0.47	0.83	3.77	1.610

3 现有萃余酸处理工艺及其涉及的产品生产工艺

经历 2009 年的产能过剩剧痛后, 国内磷化工行业深刻体会到向中高端磷化工转型的紧迫性。走精深化道路, 即谋求磷化工产业向“精细化、深加工”发展, 满足国内对高端磷化工产品的需求。而这正是我国磷化工产业长期以来的薄弱环节。在磷化工产品的生产过程中, 磷酸是最关键的中间体。磷酸产品按纯度分为农用级、饲料级、食品级、医药级、电子级和半导体级逐渐递增, 产品加工难度和附加值也随之提高。因此, 磷化工

行业的核心是磷酸制造技术。我国目前成熟的磷酸生产工艺主要有两种: 用硫酸分解磷矿的湿法磷酸工艺和以电解磷矿获得黄磷的热法磷酸工艺。前者因为生产的磷酸纯度偏低主要用于生产磷肥, 形成了磷肥产业链; 后者则形成了非农用磷酸盐产业链。

对于采用湿法磷酸制磷肥的企业而言, 想要转型做精细磷化工, 首先得具备湿法磷酸净化提纯技术, 将磷酸提纯至工业级、食品级甚至电子级才能进一步做工业或者食品用磷酸盐。而国内现在具备湿法磷酸净化技术的只有少数几家企业, 而且也只能提纯至食品级。技术上的瓶颈制约了磷肥企业向中高端磷化工进军的能力^[17]。

另一方面, 就目前工业化的湿法磷酸净化技术来看, 其净化过程不可避免地会有副产品萃余酸生成。因此, 根据企业不同产品结构, 合理利用萃余酸, 为上游磷酸净化过程提供保障的同时, 实现萃余酸的资源化利用, 同时兼收环境和经济效益。但目前萃余酸的利用还是一个难题。

3.1 萃余酸生产磷酸二铵 DAP

目前, 国内对萃余酸的处理大都采用生产肥料磷铵 (MAP, DAP) 的方式, 这对于本身具有磷铵生产设备的企业来说, 这确实是比较经济的处理方式, 但这样的处理方式仍然会消耗大量的原酸, 并且对于原来没有磷铵生产设备的企业来说, 新建磷铵车间、开拓市场等也一定程度上增加了成本。如有厂家曾先后试验用萃余酸生产粉状一铵和粒状一铵, 但生产均不成功。其生产过程中发现了一系列问题: 系统物料粘度增大, 管道容易堵塞、结垢; 破碎筛分系统易结疤, 喷头堵塞; 产品水份超标、总养分不足, 枸溶性磷偏高等^[15, 18]。

有中国专利提出了用净化磷酸的萃余酸生产磷酸二铵的方法^[16], 主要是将萃余酸与普通原料磷酸配合, 使配合酸中的倍半氧化物含量低于 3%, 并且在配合酸中加入表面活性剂, 增加反应料浆的流动性和表面活性, 降低其粘度, 然后用常规的方法, 用氨中和配合酸, 生产出合格的 DAP 产品。该方法的主要缺点是配合过程中萃余酸添加量在 20% 以下才能生产合格产品, 萃余酸消耗量小, 需要大量的普通原料磷酸, 对很多没有原料磷酸的企业来说, 无法满足酸的供给。

由于萃余磷酸中金属阳离子含量远远高于现有的原料磷酸, 金属阳离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等在氨中和过程中, 将形成各种复杂的复盐, 如: $MgNH_4PO_4$ 、 $AlNH_4HPO_4F_2$ 、 $FeNH_4(HPO_4)_2$ 等。这些复盐的存在会对萃余酸生产的磷铵产品的质量和外观有很大的影响。要想使萃余磷酸生产出合格的磷铵产品, 必须降低萃余磷酸中金属杂质离子的含量。因此, 采用萃余磷酸生产磷铵仍然存在一定

的技术难题,开发合理的生产工艺和关键技术,对生产企业来说,具有现实和经济的意义^[19-20]。

3.2 萃余酸联产磷酸一铵和磷酸氢二钠^[21]

有人提出了用湿法磷酸净化副产的萃余酸生产滴灌肥磷酸二氢铵(MAP)和工业级磷酸氢二钠(DSHP)的工艺方案。将滴灌 MAP 和 DSHP 的生产结合起来,既充分利用了萃余酸中的钠离子,又克服了萃余酸不能单独生产滴灌 MAP 的不足,同时生产两种产品可降低成本。

用萃余酸生产滴灌 MAP,关键是控制杂质影响下的 MAP 结晶,而 MAP 结晶又很容易受溶液中杂质的影响。利用萃余酸中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等高价阳离子对 MAP 结晶的影响,通过加入结晶改良剂来消除,从而形成外形好且粗大的晶体。

从表 2 可以看出,萃余酸中的钠离子含量较高,在用氨中和后,钠离子只能除去一小部分,大部分仍留在中和液中,母液循环一定时间后,溶液中钠离子积累较多,在 MAP 结晶时一同析出,影响产品质量。而且氟硅酸钠在溶液中有一定的溶解度,在浓缩、结晶后,由于 MAP 的析出,导致溶液中氟硅酸钠过饱和析出,形成水不溶物。因此必须将钠离子移除^[16]。

如果将滴灌 MAP 和 DSHP 的生产结合起来,既可充分利用萃余酸中的钠离子,又克服了萃余酸不能单独生产滴灌 MAP 的不足。因此提出了结晶状 MAP 和 DSHP 联产工艺方案,如图 2 所示。该联产工艺的特点在于:用生产滴灌 MAP 后的母液来生产 DSHP,MAP 母液经两次中和,用萃余酸吸收氨后用于生产滴灌 MAP,DSHP 结晶后的少量母液返回滴灌 MAP 车间。若滴灌 MAP 由于某种原因停止了生产,则该工艺就变成了萃余酸生产 DSHP 工艺^[22]。

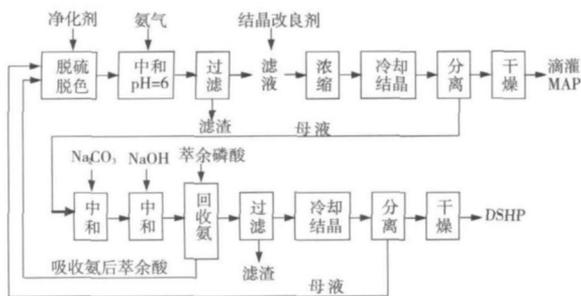


图 2 萃余酸联产滴灌 MAP 和 DSHP 流程示意图

3.3 萃余酸净化

四川大学刘代俊教授等提出用液膜法净化萃余酸中镁等金属离子的工艺研究,其利用近年新兴的微乳和反胶团分离技术,实现对萃余酸中金属离子的捕集,通过多级萃取、反萃,实现对酸溶液中金属离子的净化,但其进一步研究还未见报道^[23-25]。

贵州大学和瓮福(集团)有限责任公司合作,对萃余酸净化进行了研究。其根据萃余酸杂质含量高、粘度大的特点,提出了采用化学沉淀法净化萃余酸中镁和铝的净化工艺,并对不同体系的溶剂和沉淀剂进行了研究,取得了一定条件下的优化工艺参数,其成果具有一定的指导意义^[26]。

萃余酸中含有大量的铁、镁和铝等杂质,这些杂质本身也是自然资源,因此,实现萃余酸中杂质离子的资源化利用,实现萃余酸的净化与资源化利用,是变废为宝。

4 展望

湿法磷酸经净化精制后可代替热法磷酸生产高附加值的磷酸盐产品。溶剂萃取法是目前唯一工业化运行的方法,该方法本身就存在运行费用高和投资大等不足。根据我国磷矿的特点,综合国内外技术的基础上开展萃取剂选择和萃取设备的研究,开发具有自主知识产权的湿法磷酸净化技术,是目前研究的热点问题。

同时应当看到,研究萃余酸的净化利用本身是对湿法磷酸净化过程的完善和提高。萃余酸是溶剂萃取法不可避免的副产物,并且随着磷矿品味的下降和稀酸杂质含量的提高,其比例有增加的趋势,现有萃余酸利用工艺均存在一些不足和瓶颈,因此,对萃余酸净化利用的研究还有待继续加强。

(1)我国的湿法磷酸净化技术与发达国家相比还有较大差距,因此首先要立足于我国实际,开展溶剂选择和复配净化技术研究,降低高纯磷酸生产过程成本和萃余酸生成量,提高净化酸得率的同时,减少萃余酸生成量,从源头上降低萃余酸处理成本。

(2)萃余酸净化制备 DAP,是目前的主要研究方向,加强萃余酸中和过程结垢机理和结垢成份分析,掌握过程结构机理和过程物理化学特性,为进一步综合利用指导方向。

(3)根据溶度积原理和物相存在条件,筛选出合适的沉淀剂,脱除其中的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等杂质。现有技术并非不能净化萃余酸含有的金属离子,但存在着沉淀剂使用量大、有效磷损失大和成本过高等不足,因此,开发和寻找廉价易得的沉淀剂是今后的一个研究方向。

参考文献:

- [1] 黄伟九,张俊. 溶剂沉淀法净化湿法磷酸技术的现在与进展[J]. 化工进展, 1997(6): 38-43.
- [2] 钟本和,李军,龚海燕. 溶剂萃取法净化湿法磷酸的研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2007(7): 1-3.
- [3] Kikowska R, Pawlowska Kozinska D, Kowalski Z, et al

- Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite Purification from sulphates, fluorine, and metals [J]. Separation and Purification Technology, 2002 (28): 197-205
- [4] 张允湘, 钟本和, 罗洪波. 湿法磷酸的净化方法评述 [J]. 磷酸盐工业, 2001(2): 21-25
- [5] Hannach i Ahmed, H abaili D iamonta, Chtara Chaker et al Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures [J]. Separation and Purification Technology, 2007(55): 212-216
- [6] 钟本和, 李军, 郭孝东, 等. 湿法磷酸净化技术研究现状及发展方向 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(2): 9-12
- [7] McCullough J F, Leland L Frederick Purification of phosphoric acid with methanol and ammonia [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1976, 24(1): 180-187.
- [8] 王娜. 溶剂沉淀和溶剂萃取酸深度净化工艺的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2009
- [9] 尤彩霞, 李军, 黄平. 甲醇沉淀法净化湿法稀磷酸制磷酸氢二铵 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(6): 27-29
- [10] 王辛龙, 万先选. 湿法磷酸净化的新进展 [J]. 磷肥与复肥, 2001, 16(2): 32-34
- [11] 廉培超, 施孟华, 李倩, 等. 离子交换技术净化湿法磷酸树脂再生的研究 [J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(1): 29-30, 35
- [12] 陈雪梅, 蒋丽红. 湿法磷酸净化技术进展 [J]. 河北化工, 2006, 29(7): 7-10
- [13] Dmitrevskii B A, Yarosh E I, Belkin E B et al Theoretical and technological aspects of removal of impurities from wet-process phosphoric acid [J]. Khimicheskaya Promyshlennost, 2006, 83(9): 416-420
- [14] 化学工业部建设协调司, 化工部硫酸和磷肥设计技术中心. 磷酸磷铵重钙技术与设计手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996
- [15] 徐春. 净化湿法磷酸的萃余酸用于 DAP 生产 [J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(3): 37-39
- [16] 黄进, 杨毅. 用净化磷酸的萃余酸生产磷酸二铵的方法 [P]. 中国专利: 200910102694.9
- [17] 王江平. 我国磷复肥产业与磷酸盐工业的现状与发展趋势 [J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(1): 1-4
- [18] 段付刚. 用高镁磷矿生产 DAP 的实践与研究 [J]. 硫酸设计与粉体工程, 2007(4): 7-12
- [19] 沈浩. 磷酸质量对磷酸二铵生产的影响 [J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(6): 24-26
- [20] 周贵云, 陈仕刚. 湿法磷酸生产中磷矿预处理技术的应用 [J]. 磷肥与复肥, 2001, 15(1): 40-41
- [21] 王邵东, 张红映, 李君. 湿法磷酸净化的萃余酸联产磷酸二氢铵和磷酸氢二钠 [J]. 无机盐工业, 2008, 40(4): 39-40
- [22] 陈少平, 张红映. 滴灌用全水溶 MAP 生产工艺综述 [J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(6): 32-33, 41
- [23] 余静, 刘代俊, 杜怀明, 等. 反胶团萃取磷酸溶液中的镁 [J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(3): 401-406
- [24] 魏世辕, 熊祥祖, 王威, 等. 离子交换法除去湿法磷酸中铁离子的研究 [J]. 浙江化工, 2010, 41(1): 25-27
- [25] Yu Jing, Liu Daijun. Extraction of magnesium from phosphoric acid using dionynaphthalene sulfonic acid [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2010(88): 712-717.
- [26] 汤德元, 杨三可, 王邵东, 等. 一种萃余酸的净化方法 [P]. 中国专利: 200910102942

Purifying Application and Expection of Raffinate of Wet-process Phosphoric Acid

DU Huaiming¹, LUO Rongzhen², LIUXing-yong¹, YANG Hu¹, LINing-jiang¹

(1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China

2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract The development of purification of the raffinate of wet-process phosphoric acid (WPA) with several methods in recent years is reviewed. The conclusion obtained from recent research include: the raffinate of WPA is the by-product of the purification of WPA and using it to produce diammonium phosphate (DAP) is the main method to deal with it, but it has shorts of consume large quantity of raw phosphoric acid and precipitate easily etc. The main method to purify and use the raffinate of WPA is using precipitate law to remove ionic metal impurities from the acid, and the key point is to find suitable precipitate agent and conditions.

Key words solvent extraction; raffinate of WPA; purification; precipitation