二水湿法磷酸降低磷石膏非水溶性磷研究

任　兢，王文远，周智武，肖银兵，张德灼

（瓮福（集团）有限责任公司，贵州 福泉　550501）

［摘　要］针对湿法磷酸生产中磷石膏非水溶性磷含量偏高、磷资源利用率低、磷石膏综合利用受限等问题，结合瓮福（集团）有限责任公司磷酸装置工艺结构优化技改项目，开展了磷石膏非水溶性磷的成因分析及工艺优化研究。通过文献调研、实验室小试、Aspen Plus流程模拟及工业化试验，系统研究Ca^{2+}、SO_4^{2-}饱和度、反应温度、液固比、P_2O_5浓度、MgO含量、物料加入方式等因素对非水溶性磷（共晶磷与包裹磷）形成的影响。重点构建了基于MgO的“SO_3当量浓度”的新反应体系，确定最佳工艺参数：$\rho(SO_3)$ 35 g/L、$w(P_2O_5)$ 25%、反应温度80～85 ℃、液固比2.5∶1。同时利用Aspen Plus建立磷酸反应过程的全流程模拟模型，针对基础工况分支比例、反应最大负荷、反应槽技改等开展了多方案优化，获得了最优的矿浆与硫酸分配比例。提出矿浆预混、多点分步加酸加矿、混合三通结构优化等关键技术措施。工业化试验结果表明：在基础工况下，优化后的矿浆与硫酸分支比例使w(非水溶性磷）由0.48%降至0.36%，合格率100%；在最大负荷优化中，负荷可提升至基础工况的1.14倍，w(非水溶性磷）控制在0.43%以下；在反应槽技改优化中，w(非水溶性磷）可进一步降至0.30%。按400 kt/a产能计算，年减少P_2O_5损失约2 304 t，直接经济效益超千万元。该研究为我国湿法磷酸生产提供了技术借鉴，具有良好的推广价值。

［关键词］非水溶性磷；共晶磷；包裹磷；新反应体系；Aspen Plus；分支比例优化；二水湿法磷酸

［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）08-0041-06

Research on reducing non-aqueous soluble phosphorus of phosphogypsum in dihydrate wet-process phosphoric acid

REN Jing, WANG Wenyuan, ZHOU Zhiwu, XIAO Yinbing, ZHANG Dezhuo

(*Wenfu (Group) Co., Ltd., Fuquan* 550501, *China*)

Abstract: In response to the problems such as high non-aqueous soluble phosphorus content of phosphogypsum, low phosphorus resource utilization rate, and limited utilization of phosphogypsum in the wet-process phosphoric acid production, combined with the technological improvement project for the process structure optimization of the phosphate plant of Wengfu (Group) Co., Ltd., an analysis of the causes of non-aqueous soluble phosphorus in phosphogypsum and the optimization of the process are carried out. Through literature research, laboratory small-scale tests, Aspen Plus process simulation, and industrial experiments, the effects of factors such as Ca^{2+}, SO_4^{2-} saturation, reaction temperature, liquid-solid ratio, P_2O_5 concentration, MgO content, and material addition method on the formation of non-aqueous soluble phosphorus (e.g., eutectic phosphorus and encapsulated phosphorus) are systematically studied. A new reaction system based on the “SO_3 equivalent concentration” of MgO is constructed, and the optimal process parameters are determined: SO_3 concentration of 35 g/L, P_2O_5 concentration of 25%, reaction temperature of 80 - 85 ℃, liquid-solid ratio of 2.5∶1. At the same time, an all-process simulation model of the phosphoric acid reaction process is established using Aspen Plus, and multiple optimization schemes are carried out for basic conditions, branch ratios, maximum load, and reaction tank improvement, obtaining the optimal slurry and sulfuric acid distribution ratio. Key technical measures such as slurry pre-mixing, multi-point stepwise acid addition and mineral addition, and mixed three-way structure optimization are proposed. The industrial test results show that under the basic conditions, the optimized slurry and sulfuric acid branch ratio reduces non-aqueous soluble phosphorus content from 0.48% to 0.36%, with a qualified rate of 100%; In the maximum load optimization, the load can be increased to 1.14

收稿日期:2026-02-28

作者简介:任　兢(1984—　),男,贵州绥阳人,高级工程师,从事磷化工技术与应用研究工作。

通信作者:王文远(1985—　),男,贵州福泉人,助理工程师,从事磷化工技术与应用研究工作。

times the basic conditions, and non-aqueous soluble phosphorus content is controlled below 0.43%; In the reaction tank improvement optimization, non-aqueous phosphorus content can be further reduced to 0.30%. Based on a 400 kt/a production capacity, the annual reduction in P_2O_5 loss is approximately 2 304 tons, with direct economic benefits exceeding 10 million RMB Yuan. This research provides technical references for the wet-process phosphoric acid production in China, and has good promotion value.

Key words: non-aqueous soluble phosphorus; eutectic phosphorus; encapsulated phosphorus; new reaction system; AsPen Plus; branch ratio optimization; dihydrate wet-process phosphoric acid

0 引言

磷矿是我国重要的战略性矿产资源。据统计，我国磷矿基础储量约176亿t，其中54%以上分布在云南、贵州、四川3省，高品位磷矿（$w(P_2O_5)\geqslant 30\%$）仅占总储量的6.4%。因此，我国磷矿资源以中低品位为主，且随着多年开采，优质磷矿日渐枯竭，磷资源贫化趋势加剧。若继续沿用传统的高品位磷矿加工工艺，将面临资源难以保障、加工成本上升、环境负荷加重等问题。

目前，磷资源加工途径主要有热法和湿法两种。热法磷酸产品纯度高，但能耗大、成本高；湿法磷酸能耗较低，是磷化工的主流工艺，其中硫酸法湿法磷酸占比约95%。硫酸法湿法磷酸生产的基本原理是用硫酸分解磷矿，生成磷酸和硫酸钙（磷石膏）[1]。该工艺虽然成熟，但存在两大突出问题：一是原料适应性差，尤其是对中低品位磷矿的分解效率偏低；二是副产大量磷石膏，每生产P_2O_5 1 t约产生干基磷石膏4.8 t。

磷石膏的综合利用一直是困扰磷化工企业的世界性难题[2]。2025年我国磷石膏年产生量约9 000万t，综合利用率达66.7%，大量磷石膏堆存不仅占用土地，还存在环境风险[3]。近年来，国家陆续出台《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》《磷石膏综合利用行动方案》等政策[4-5]，明确提出“以渣定产”，要求磷石膏生产企业大幅度提升综合利用水平。瓮福（集团）有限责任公司（以下简称公司）积极响应，在新建140万t/a磷石膏分解装置的同时，要求剩余石膏全部纳入无害化处理流程。

磷石膏分解制水泥熟料是实现磷石膏大规模消纳的有效途径之一。然而，该工艺对磷石膏品质有严格限制：w（总磷）≤0.6%，其中w（可溶性磷）可通过洗涤控制在0.2%以内，因此w（非水溶性磷）必须≤0.4%。然而，公司现有磷酸装置产出的磷石膏中w（非水溶性磷）普遍在0.48%以上，波动较大，难以满足下游消纳要求。

造成磷石膏非水溶性磷偏高的主要原因包括：（1）磷酸装置使用的磷精矿为旋流后细粒径矿，在现有反应体系中反应剧烈，易产生包裹现象，导致未反应磷矿增加；（2）当前二水湿法磷酸工艺仍沿用20年前的普莱昂技术，硫酸和矿浆的加入点相对集中，局部过饱和严重，包裹磷含量高；（3）近年来磷矿品质持续下降，金属离子（尤其是MgO、R_2O_3）含量升高，料浆黏度增加，非水溶性磷控制更加困难。

因此，开展二水湿法磷酸磷石膏中非水溶性磷的成因分析与工艺优化研究，不仅具有重要的学术价值，更具有紧迫的工程现实意义。本研究旨在通过理论分析、实验验证、Aspen Plus模拟与工业化改造，建立1套适用于中低品位磷矿的湿法磷酸新反应体系，将磷石膏w（非水溶性磷）降至0.4%以下，为磷石膏的资源化利用提供品质保障。

1 非水溶性磷的构成与成因分析

1.1 非水溶性磷的3种存在形式

在二水湿法磷酸生产过程中，磷主要以3种形式夹杂于磷石膏中。

（1）水溶性磷：以游离磷酸或磷酸二氢根形式附着于石膏表面，可通过多级逆流洗涤回收，通常可降至0.1%～0.2%。

（2）共晶磷：HPO_4^{2-}部分取代SO_4^{2-}进入硫酸钙晶格。这种磷无法通过洗涤去除，只能通过改变结晶条件来减少其形成。共晶磷含量与反应温度、P_2O_5浓度、SO_4^{2-}浓度、固含量等密切相关。

（3）包裹磷：指未反应的磷矿粉或以$Ca_3(PO_4)_2$形式被石膏晶体包裹或吸附的难溶性磷。包裹磷的形成主要是由于局部过饱和度过高，导致硫酸钙快速结晶，晶体缺陷增多，将磷酸或未分解矿包裹其中。

本研究聚焦于降低非水溶性磷（共晶磷+包裹磷），以提升磷石膏品质。

1.2 共晶磷形成机制与控制

文献表明，共晶磷的形成遵循同晶取代规律[6]。由于HPO_4^{2-}与SO_4^{2-}离子半径相近（HPO_4^{2-}半径约2.38 Å，SO_4^{2-}半径约2.30 Å），且电荷相同，因此HPO_4^{2-}可以在硫酸钙结晶过程中进入晶格[7]。影响共

晶磷的主要工艺参数包括以下4方面。

（1）温度：提高温度可降低料浆黏度，加速离子扩散，减少HPO_4^{2-}在晶体表面的停留时间，从而降低取代概率。二水法适宜温度为80～85 ℃。

（2）P_2O_5浓度：液相P_2O_5浓度升高会增加HPO_4^{2-}的活度，但同时也会增加料浆黏度，不利于扩散。一般认为$w(P_2O_5)$控制在25%～28%较为适宜。

（3）SO_4^{2-}浓度：液相中SO_4^{2-}浓度取决于磷矿中的MgO含量，磷矿中的MgO在湿法磷酸反应中行为复杂。MgO与硫酸反应生成可溶的$MgSO_4$，不消耗硫酸，但会与磷酸反应生成$Mg(H_2PO_4)_2$，增加磷损失。此外，Mg^{2+}的存在会增加料浆黏度，降低离子扩散速率，加剧局部过饱和。当$w(MgO)$超过1%时，对非水溶性磷的负面影响显著增大。对于MgO含量较高的磷矿，必须适当提高液相SO_3浓度（即“SO_3当量浓度”）来抑制其不利影响。因此，液相中SO_4^{2-}浓度越高，竞争取代作用越强，共晶磷越低。但过高的SO_4^{2-}会导致硫酸钙过饱和度增加，晶体细化。通常控制$\rho(SO_3)$为30～40 g/L。

（4）固含量：固含量过低（液固比过高）会降低单位容积生产能力，且细小晶种增多；固含量过高则料浆流动性差。液固质量比控制在（2.5～3.0）∶1较为合适。

1.3　包裹磷形成机制与控制

包裹磷的形成主要源于以下过程。

（1）局部过饱和：当硫酸或矿浆集中加入时，在加入点附近形成极高的Ca^{2+}或SO_4^{2-}浓度，超过硫酸钙的溶度积，瞬间爆发成核，生成大量细小晶体。这些晶体表面缺陷多，容易吸附磷酸或未分解矿粉。

（2）晶体生长缺陷：快速结晶过程中，晶体生长不完整，形成裂隙、孔洞或枝晶结构，将液相包裹其中。

（3）矿浆直接反应：若矿浆未经预混直接与浓硫酸接触，磷矿表面会迅速生成硫酸钙膜，阻止内部继续反应，形成“包裹核”。

降低包裹磷的主要技术路径包括：分段、分散加入酸和矿，避免局部过饱和；矿浆与返酸预混，形成酸性环境，提高磷矿预分解率；提高回浆比，利用大量循环料浆稀释新鲜物料；优化搅拌，提高混合均匀性。

2　构建新反应体系

针对当前所用磷精矿中R_2O_3与MgO含量的实际情况（$w(R_2O_3+MgO)$已达2.7%，其中$w(MgO)$接近1%），必须重新设计二水湿法磷酸的反应体系，以降低非水溶性磷含量。本节从SO_3浓度、P_2O_5浓度、反应温度和液固比4个方面进行系统优化。

2.1　SO_3浓度的确定

MgO的存在对SO_3浓度控制提出了特殊要求。从磷酸生产工艺角度，必须提供足够的“SO_3当量浓度”。MgO与H_2SO_4的反应方程式为：

$$MgCO_3 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow。\quad (1)$$

当液相控制的SO_3浓度高于MgO所对应的“当量浓度”时，磷矿中MgO将结合液相剩余硫酸中的部分SO_4^{2-}生成$MgSO_4$，此时MgO不额外消耗硫酸。液相中的SO_4^{2-}由两部分构成：生成$MgSO_4$提供的SO_4^{2-}和与MgO反应后剩余H_2SO_4提供的SO_4^{2-}，液相总SO_4^{2-}浓度并未改变，此时MgO带入未干扰液相SO_3浓度的控制。

但是，如果MgO过量，过量部分将消耗溶液中H_3PO_4中的第一个H^+生成$Mg(H_2PO_4)_2$，从而增加P_2O_5的共结晶损失。因此，反应槽液相SO_3浓度必须高于MgO的“SO_3当量浓度”。通过“控制变量法”将SO_3指标逐一摸索，结合实验室小试和工业化数据，确定最佳$\rho(SO_3)$为35 g/L。在此浓度下，既能抑制MgO的不利影响，又不会因过高的SO_3导致硫酸钙过饱和度增大而晶体细化。

2.2　P_2O_5浓度的确定

液相P_2O_5浓度提高可以增加P_2O_5单位产量，降低浓缩成本，提高经济效益。但随着浓度上升，料浆黏度增大，离子扩散速度下降，引起局部过饱和度增大，结晶细化，SO_3浓度控制范围变窄，不利于稳定控制。同时，液相P_2O_5浓度上升会延缓半水物向二水物的转化，甚至可能导致生成半水物，不能稳定生产。

文献表明，当$w(P_2O_5)$在15%以上时，随P_2O_5浓度上升共晶磷含量增加。综合考虑稀磷酸浓缩成本与二水湿法磷酸工艺要求（$w(P_2O_5)$ 25%～28%），并结合料浆黏度与流动性，确定$w(P_2O_5)$控制为25%最佳。该浓度在保证经济性的同时，为结晶生长提供了良好的液相环境。

2.3　反应温度的确定

理论上反应温度越高，共晶磷越低。提高反应温度可以加快分解速度，有利于离子扩散，降低黏度，防止局部过饱和，提高分解率。同时，提高温度能增加硫酸钙溶解度，降低过饱和度，利于晶体成长和过滤。此外，提高温度还能降低热量移走动

能消耗和设备负荷。

但是，反应温度过高会带来一系列问题：二水物晶型不稳定，易向半水石膏转变；增加杂质溶解度，加快管道结垢堵塞；影响产品质量。二水湿法磷酸工艺的理论温度上限为85 ℃，超过此值可能导致二水石膏向半水石膏转变。因此，综合平衡后确定反应温度控制范围为80～85 ℃[8]。

2.4 液固比的确定

液固比是影响结晶和过滤的重要参数。文献表明，液固比2.5∶1.0与4∶1均有利于降低共晶磷，但固含量过低会带来以下问题：不利于搅拌和输送，不利于磷矿的分解和硫酸钙结晶长大；增大二次成核量，导致结晶细小；料浆容积增大，降低反应槽生产能力或缩短反应停留时间。

因此，液固比的选择需结合装置反应负荷与过滤机能力匹配情况综合考虑。根据公司现有过滤机设备条件，液固比控制为2.5∶1.0为最优选择。该比值既能保证良好的结晶条件，又能维持较高的设备利用率。

2.5 新反应体系总结

通过上述分析，构建的新反应体系核心参数为：$\rho(SO_3)$（35 ± 2） g/L，$w(P_2O_5)$ 25%±1%，反应温度80～85 ℃，液固比2.5∶1.0。该体系针对中低品位磷矿（w(MgO) 约1%）进行了专门优化，为后续的工艺改造和工业化试验奠定了理论基础。

3 实验研究

3.1 原料

本研究使用的磷精矿为公司选矿厂提供的磷精矿，其主要化学成分见表1。

表1 磷精矿主要化学成分

Table 1 The main chemical components of phosphorus concentrate %

$w(P_2O_5)$	w(CaO)	w(MgO)	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	w(F)	$w(SiO_2)$	$w(R_2O_3)$
33.2	45.2	0.96	0.82	0.92	2.1	6.8	1.74

3.2 实验室小试装置

自主设计并搭建了1套二水湿法磷酸小试实验装置，由预混槽（2 L）、四级串联反应槽（5 L）、蠕动泵、真空抽滤系统等组成。共开展16批次小试实验，考察不同预混方式、不同硫酸和矿浆加入点组合、不同SO_3浓度等条件对磷石膏非水溶性磷含量的影响。

3.3 Aspen Plus模拟

与中国科学院过程工程研究所合作，利用Aspen Plus软件建立了磷酸反应过程的全流程模拟模型。

3.3.1 磷矿组成与物性

模型中的磷矿组成包括：氟磷灰石（$Ca_5(PO_4)_3F$）、CaF_2、$CaCO_3$，以及杂质Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO、SiO_2、Na_2O等。反应体系涉及H_2SO_4、H_3PO_4、$CaSO_4·2H_2O$、H_2O、$CaHPO_4·2H_2O$（枸溶性磷）、MPO_4、CO_2、HF等。电解质溶液包含H^+、Ca^{2+}、HPO_4^{2-}、PO_4^{3-}、HSO_4^-、SO_4^{2-}等离子。

3.3.2 反应槽结构

模型模拟了六室串联反应槽（实际装置为六室，部分优化扩展至七室），每室体积约200 m^3。矿浆和硫酸可按不同比例从不同反应室加入。

3.3.3 优化模型构建

1） 基础工况分支比例优化

优化目标：磷石膏中非水溶性磷含量最小。模型条件：进料矿浆170 m^3/h，硫酸86 m^3/h；矿浆可从1#、3#、5#槽加入，硫酸可从1#、2#、4#、5#槽加入。决策变量：各加入点的分支比例。约束条件：分支比例归一化方程、现场工艺条件限制（如温度、浓度范围）。优化方法：采用代理模型与现场验证相结合的方式，共提出6个优化方案。

2） 反应最大负荷优化

优化目标：在磷石膏中w(非水溶性磷）不超过0.45%的前提下，进料流量倍比（负荷）最大。模型条件：基础进料矿浆170 m^3/h，硫酸86 m^3/h；加入点同基础工况。决策变量：进料流量倍比及各流股分支比例。优化结果：获得最大负荷倍比及对应的分支比例。

3） 反应槽技改优化

优化目标：磷石膏中非水溶性磷含量最小。模型条件：进料矿浆198 m^3/h，硫酸100 m^3/h；反应槽扩展为七室，矿浆可从1#、3#、5#、7#槽加入，硫酸可从1#、2#、4#、6#、7#槽加入。决策变量：分支比例。附加条件：考虑浆料输送泵仅开车使用，扩展反应槽循环流量至2 500 m^3/h。

通过上述模型，模拟计算不同方案下各反应槽内的Ca^{2+}、SO_4^{2-}浓度分布，温度场，以及磷石膏中非水溶性磷的生成趋势。

3.4 工业化试验装置

工业化试验在公司磷酸Ⅱ系统装置上进行。该装置设计产能为P_2O_5 400 kt/a，反应槽为六室串联结构。改造内容：矿浆加入点由1个增加至3个（1#、3#、5#）；硫酸加入点由2个增加至4个

（1#、2#、4#、6#）；增加矿浆与返酸预混器；优化硫酸–返酸混合三通。

4　Aspen Plus模拟与优化结果

4.1　基础工况分支比例优化

针对基础工况（矿浆170 m^3/h，硫酸86 m^3/h），模型模拟了6个优化方案，各方案的非水溶性磷预测值如表2所示。

表2　优化方案及模拟结果

Table 2　Optimization plans and simulation results

优化方案	w(非水溶性磷)预测值/%	现场验证情况
方案1	0.46	已完成验证
方案2	0.45	未验证
方案3	0.44	未验证
方案4	0.43	未验证
方案5	0.46	未验证
方案6	0.44	未验证

其中，方案4预测w（非水溶性磷）可降至0.43%，为最优。方案1（w（非水溶磷）预测0.46%）在磷酸Ⅱ系统装置进行了现场验证。验证结果表明：w(非水溶磷）平均值由优化前的0.44%降低至0.425%，降幅3.4%；w（总磷）平均值由0.61%降低至0.56%，降幅8.2%。模拟预测与现场验证结果吻合良好，验证了模型的可靠性。

4.2　反应最大负荷优化

在基础工况分支比例优化的基础上，进一步探索装置的最大反应负荷。优化目标为在w(非水溶性磷）≤0.45%的条件下最大化进料倍比。共提出4个优化方案，结果见表3。

表3　反应最大负荷优化方案及模拟结果

Table 3　Optimizaction scheme for maximum load response and simulation results

优化方案	最大负荷倍比	w(非水溶性磷)预测值/%	温度是否满足
方案1	1.12	0.39	是
方案2	1.11	0.40	是
方案3	1.14	0.43	是
方案4	1.10	0.44	是

方案3表现最优：负荷可提升至基础工况的1.14倍，此时w(非水溶性磷）为0.43%，各反应槽温度均满足工艺要求（80～85 ℃）。这意味着在现有设备条件下，装置产能可提升14%而不显著劣化磷石膏品质。

4.2.1　灵敏度分析——负荷变化

选取优化方案1、方案2、方案3，固定矿酸比例和分支比例，将负荷从85 m^3/h降低至65 m^3/h。模拟结果显示：负荷减小，磷石膏中非水溶性磷含量随之降低。这表明低负荷运行更有利于控制磷石膏品质，但经济性较差。

4.2.2　灵敏度分析——矿石成分

选取方案3，固定矿酸比例和分支比例，将杂质含量（w(Al_2O_3+Fe_2O_3+MgO等））从2.6%降低至2.1%。模拟结果显示：杂质减少（矿品位升高），磷石膏中非水溶性磷含量显著降低。这进一步证实了中低品位磷矿对湿法磷酸工艺的挑战。

4.3　反应槽技改优化

为探索更优的磷石膏品质，模型将反应槽由六室扩展为七室，矿浆和硫酸加入点相应增加。进料矿浆198 m^3/h，硫酸100 m^3/h。优化变量为各加入点的分支比例。共提出3个优化方案，结果见表4。

表4　反应槽技改优化方案及模拟结果

Table 4　Reactor tank technical reaovation optimitaion plans and simulation results

优化方案	w(非水溶性磷)预测值/%	温度是否满足
方案1	0.30	是
方案2	0.32	是
方案3	0.39	是

方案1表现最优，w（非水溶性磷）可降至0.30%，远低于0.4%的目标值。该方案通过增加反应室数和优化分支比例，进一步分散了物料加入，降低了局部过饱和度。对该方案进行负荷灵敏度分析表明：在矿石品位提升时，w(非水溶性磷）可进一步降低；反之，若矿石品位下降，w(非水溶性磷）会有所升高，但仍能维持在0.35%以下。

该技改方案虽未在现有装置中实施，但为未来新建或大规模改造提供了重要技术储备。

5　工业化试验与结果讨论

5.1　矿浆预混试验

二水湿法磷酸的主要反应为：

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 10H_2O \longrightarrow 5CaSO_4\cdot 2H_2O + 3H_3PO_4 + HF\uparrow 。 \quad (2)$$

实际分两步进行：

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 \longrightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2 + HF\uparrow ; \quad (3)$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow CaSO_4\cdot 2H_2O\downarrow + 2H_3PO_4。 \quad (4)$$

结合以上反应方程，通过实验将矿浆与一定浓度、比例的磷酸混合后，矿浆中的矿可全部分解成$Ca(H_2PO_4)_2$，于是设想通过将矿浆全部分解后再加入反应槽进行反应，可有效降低包裹现象。而前期的返酸预混试验测得矿的分解率为1.5%，相对较低。

分析认为，返酸（$w(P_2O_5)$ 17%）的H^+浓度不够，故而考虑利用稀硫酸提供H^+与返酸一起进行矿浆预混。

5.1.1 返酸+稀硫酸预混方案

为增加矿浆预混的H^+浓度，在返酸（$w(P_2O_5)$ 17%）中加入稀硫酸，混合后再与矿浆预混。试验结果表明，w（非水溶性磷）平均值为0.53%，高于目标值。分析认为，稀硫酸的引入在预混阶段就生成了细小硫酸钙结晶，进入反应槽后成为晶种，反而促进了包裹现象。

5.1.2 反应料浆预混方案

考虑到返酸（$w(P_2O_5)$ 17%）浓度偏低，H^+活性不够，预混后矿的分解率低，将消化槽的反应料浆（$w(P_2O_5)$ 24.5%及硫酸钙晶种）引入矿浆槽预混。结果表明，w（非水溶性磷）平均值降至0.46%，有所改善但仍未达标。分析认为，预混阶段引入晶种同样会诱导提前结晶。

5.1.3 改进方向

放弃在预混段加入硫酸，转而提高矿浆槽搅拌强度，使矿浆与返酸充分混合分解但不生成结晶。该改进为后续工业化应用奠定了基础。

5.2 *多点分步加酸加矿试验*

5.2.1 小试装置验证

小试实验表明，当矿浆分3点加入、硫酸分4点加入时，w（非水溶性磷）可稳定降至0.35%～0.39%，最低达到0.33%。

5.2.2 工业化验证（负荷75 m^3/h）

根据Aspen Plus基础工况方案1的优化结果，在磷酸Ⅱ系统进行改造，并于2024年9月11日至14日连续运行4 d，负荷75 m^3/h，所有石膏样品w（非水溶性磷）均≤0.40%，w（非水溶性磷）平均值为0.36%，合格率100%，验证了模拟预测的可靠性。

5.2.3 高负荷试验（85 m^3/h）

为验证最大负荷，将负荷提升至85 m^3/h（约为基础工况的1.13倍），连续运行6 d，石膏w（非水溶性磷）平均值为0.40%，合格率61.2%。部分样品超标，表明高负荷下需要进一步优化分支比例或增加回浆比。这与Aspen Plus最大负荷优化中方案3（负荷1.14倍，w（非水溶性磷）0.43%）的预测基本一致。

5.3 *混合三通优化*

实验室通过返酸与硫酸充分混合均匀后再与矿浆反应，得到的石膏非水溶性磷较为稳定（0.33%），结合工业上返酸与硫酸的混合三通设计，其硫酸与返酸的混合是在空中进行，混合程度低。因此重新设计一种新型切向进液（返酸）+（硫酸）喷淋式混合三通，多次试验均堵塞较快。最后通过对原来混合三通进行三通内混合的改造，解决了结垢问题提升了返酸与硫酸的混合程度，实现稳定运行。

5.4 *新反应体系验证*

在新反应体系参数（$\rho(SO_3)$ 35 g/L、$w(P_2O_5)$ 25%、温度80～85 ℃、液固比2.5∶1）下运行，磷石膏结晶形态明显改善，晶体均匀但相对原来适当偏小，w（非水溶性磷）稳定在0.38%以下。与优化前相比，w（共晶磷）降低了约30%，w（包裹磷）降低了约40%。

6 经济效益与环境效益分析

6.1 P_2O_5损失减少

以P_2O_5产能400 kt/a计算：优化前w（非水溶性磷）平均0.48%，年P_2O_5损失量9 216 t（400 000 t × 4.8 × 0.48%）。

优化后w（非水溶性磷）平均0.36%，年P_2O_5损失量 = 6 912 t（400 000 t × 4.8 × 0.36%）。

年减少P_2O_5损失量2 304 t，按P_2O_5市场价6 000元/t计，年直接经济效益约1 404万元。

6.2 *磷石膏综合利用效益*

优化后磷石膏满足磷石膏分解制水泥熟料的原料要求，140万t/a分解装置可稳定运行，年节省堆存费用约600万元（按堆存成本5元/t计），同时减少了磷石膏堆存的环境风险。

7 结论与展望

7.1 结论

（1）系统分析了二水湿法磷酸磷石膏中非水溶性磷的成因，明确了共晶磷受温度、P_2O_5浓度、SO_3浓度、固含量等因素影响，包裹磷主要由局部过饱和度过高引起。

（2）构建了以$\rho(SO_3)$ 35 g/L、$w(P_2O_5)$ 25%、反应温度80～85 ℃、液固比2.5∶1为核心的新反应体系，针对w（MgO）约1%的中低品位磷矿进行了专门优化，增强了工艺对磷矿品质的适应性。

（3）构建了基于Aspen Plus的全流程模拟模型，完成了基础工况分支比例优化、反应最大负荷优化和反应槽技改优化。基础工况最优分支比例使w（非水溶性磷）降至0.425%；最大负荷可提升至基础工况的1.14倍，w（非水溶性磷）0.43%。

（4）工业化试验验证了模拟结果的可靠性，在75 m^3/h负荷下w（非水溶性磷）平均0.36%，合格率100%；在85 m^3/h负荷下w（非水溶性磷）平均0.40%，合格率61.2%。

（下转第52页）