磷酸沉降、净化技术研究及应用

段思勤

（云南天安化工有限公司，云南 安宁 650309）

［摘 要］随着原料磷矿品质下降，云南天安化工有限公司湿法磷酸杂质含量升高，制约磷酸二铵产品质量提升。针对这一现状，结合磷酸沉降方法及工艺提出一种磷酸沉降、净化技术工艺路线。为了有效脱除磷酸杂质，通过沉降实验考察磺酸盐型脱氟沉降剂的效果，并对磷酸装置进行改造，最后对改造方案进行效果验证和经济效益评估。改造后，磷酸MER值及固含量降低，品质提升，低品位磷矿使用量提高，年创造经济效益400万余元。

［关键词］湿法磷酸；沉降；净化；经济效益

［中图分类号］TQ126.3+5 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2025）01-0038-05

Research and application of settlement and purification technology of phosphoric acid

DUAN Siqin

（*Yunnan Tian'an Chemical Co., Ltd., Anning* 650309, *China*）

Abstract: As the quality of phosphate rock decreases, the impurity content of wet-process phosphoric acid in Yunnan Tian'an Chemical Co., Ltd. increases, which restricts the improvement of the quality of diammonium phosphate products. In response to this situation, a phosphoric acid settlement and purification technology process route is proposed based on the phosphoric acid settling method and process. In order to reduce the impurities in phosphoric acid, the effectiveness of sulfonic acid based defluorination precipitant is investigated through sedimentation tests, and the phosphoric acid plant is modified. Finally, the effectiveness and economic benefits of the modification plan are verified and evaluated. After the transformation, the MER value and solid content in phosphoric acid are decreased, the quality of phosphoric acid is improved, and the usage of low-grade phosphate rock is increased, creating an annual economic benefit of over 4 million RMB Yuan.

Key words: wet-process phosphoric acid(WPA); settlement; purification; economic benefit

0 引言

磷矿中含有各种杂质，湿法制备磷酸时大部分杂质进入液相使得湿法磷酸中含有大量的Fe^{3+}、Mg^{2+}、Al^{3+}等金属离子杂质，这些杂质的存在会影响磷酸的质量和后续利用。当原料磷酸MER值[1]达0.10以上时极难生产出w(N) 17.5%以上的磷酸二铵（DAP）产品。因此需要通过沉降方法去除湿法磷酸中杂质离子及固相物以提高磷酸品质。

随着原料磷矿品质下降，云南天安化工有限公司（以下简称公司）湿法磷酸杂质含量升高，制约DAP产品质量提升。因此，笔者提出一种磷酸沉降、净化技术，可有效去除湿法磷酸中的固体杂质以提高磷酸的质量和纯度，对实现湿法磷酸高效及高附加值利用具有现实意义。

1 DAP生产现状和存在的问题

云南天安化工有限公司（以下简称公司）生产出口的DAP产品w(N) 平均仅达17.58%（指标要求w(N) ≥17.5%），接近指标底限，存在较大质量风险。为确保DAP产品质量，湿法磷酸生产时需协调采购高品质磷矿进行混配，增加生产成本；特别是取消窗口期后公司生产64%DAP产品对原料需求已无出口、国内指标要求区别，为满足市场需要，磷酸指标均按满足最优合同产品指标开展原料供给及配矿工作，未能系统有效地开展磷矿分级和磷酸分级利用工作。

（1）在现有指标条件下（浓磷酸MER值已达产品使用上限值），为确保DAP产品质量只能通过延长沉降时间来降低固含量，从而导致磷酸频繁涨库、磷肥生产等酸的现状，严重制约DAP生产

［收稿日期］2024-06-23

［作者简介］段思勤(1974-)，男，云南泸西人，工程师，从事二水湿法磷酸、磷肥生产技术管理工作。

组织。

（2）受磷酸槽贮存空间限制，浓磷酸停留时间不足，杂质在磷酸装置沉降过程中未得到充分析出，继沉淀盐在磷肥贮存过程中析出[2]，导致磷肥产品一次下线合格率低，产品出库混配难度增大，存在较大质量风险。

（3）受原料磷酸指标限值影响，制约公司高养分、高氮含量DAP产品生产能力，降低公司产品市场占有率。

2　湿法磷酸沉降的方法

2.1　自然沉降法

控制一定温度和搅拌转速的条件下，促进金属盐杂质过饱和析出并形成易于分离的结晶体，通过自然沉降，除去湿法磷酸中的固体杂质。该方法操作简便易行，但沉降时间较长，且需要大量罐体储存。

2.2　添加沉降剂法

通过添加特定的沉降剂，如阳离子型聚丙烯酰胺（CPAM）等，与湿法磷酸中的杂质离子发生反应，形成易于沉降的絮凝体，从而加快沉降速度，但需要选择合适的沉降剂并进行工艺调整。

如何通过添加药剂实现高效沉降处理，有效去除湿法磷酸中的固体杂质，以及通过高效沉降处理以减少设备内壁和管道表面的附着物，延长设备使用寿命，降低维护成本，已成为现阶段磷化工产业亟须突破的瓶颈。

3　湿法磷酸沉降工艺简介

3.1　单级沉降

浓缩工序产品磷酸加入沉降剂后进入浓磷酸澄清槽，在浓酸槽耙的作用下大量淤渣沉到槽底，经槽耙刮到中心锥底处后排入地下槽，回收至下游装置使用，澄清槽上层清液则用于生产高浓度磷复肥产品。生产过程中需通过两个及两个以上澄清槽交替沉降以满足下游装置用酸质量要求。

3.2　串级沉降

浓缩工序生产的浓磷酸产品加入沉降剂后通过浓磷酸沉插管进入第一澄清槽，实现澄清槽中下部自然沉降，大量淤渣沉到槽底经浓酸槽耙刮到中心锥底处后排入地下槽，再转移至下游装置使用。第一澄清槽上层清液经高位溢流口进入第二浓磷酸澄清槽中下部进行二次沉降，上层清液再经第二浓磷酸澄清槽高位溢流口输送至下游装置使用，实现磷酸品质的稳定控制。

湿法磷酸装置串级沉降示意图见图1。

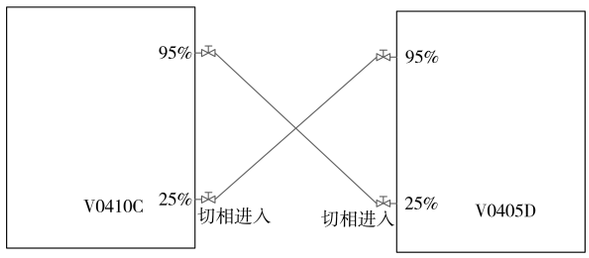


图1　湿法磷酸装置串级沉降示意图

Fig. 1　Schematic diagram of cascade settlement of WPA plant

4　公司磷酸沉降、净化技术适应性试验研究

通过与行业相关企业交流得知，使用B型脱氟沉降剂对磷酸沉降、净化具有较好适应性。为此公司于2021年4月开展磷酸适应性实验：模拟湿法磷酸工艺中酸沉降过程，在二级酸中加入不同比例B型脱氟沉降剂进行沉降，并与公司现用A型脱氟沉降剂（主要成分为聚丙烯酰胺类沉降剂[3]）进行比对验证。

4.1　B型脱氟沉降剂作用机制

磷矿杂质的带入使湿法磷酸浓缩生产过程中产生大量以SiF_6^{2-}、AlF_6^{3-}形态存在的复杂化合物，并以极细的结晶形式悬浮于磷酸中，很难实现重力沉降分离[4]。

B型脱氟沉降剂主要成分为磺酸盐，具有高效吸附和降低磷酸黏度的功效，能大幅度降低磷酸中固体悬浮物和胶质成分沉降的液相阻力，达到快速降低磷酸固含量的功效；同时沉降剂中磺酸盐类表面活性剂具有很强的配位活性，可与磷酸中的氟、铝、镁等形成稳定的络合物[5]，且生成的络合物在浓磷酸中溶解度很低（远低于一般的磷酸盐、硫酸盐和氟化物），达到饱和时，磷酸中氟、铝、镁就会以磺酸基氟化镁铝盐[6]（非磷酸盐，不会造成磷损失）沉淀形式进入酸渣，最终体现出磷酸MER值和F含量下降作用。生产过程中需根据体系中的氟、铝、镁含量调整使用量以形成过饱和磺酸基氟化镁铝盐，达到降低MER值和F含量的目的。

4.2　B型脱氟沉降剂适应性实验

4.2.1　沉降速率对比分析

取浓缩磷酸1 000 mL分别加入不同比例A型脱氟沉降剂和B型脱氟沉降剂进行沉降速率对比分析，结果见表1。

由表1可以看出，使用B型脱氟沉降剂时浓磷酸淤渣快速沉降，且随药剂添加量增大而沉降速率增大；并随沉降时间延长沉降速率减缓。而使用A型脱氟沉降剂，淤渣形成缓慢，清液较浑浊，肉眼

可见大量的悬浮物，须通过延长沉降时间来提高磷酸品质。

表1　A型、B型脱氟沉降剂沉降速率对比

Table 1　Comparison of sedimentation rate of A-type and B-type defluorination settling agent

脱氟沉降剂	添加比例/(mL·L⁻¹)	沉降30 min		沉降60 min	
		清液量/mL	沉降速率(渣量)/(mL·min⁻¹)	清液量/mL	沉降速率(渣量)/(mL·min⁻¹)
A型	1.50	900	1.67	850	2.50
B型	0.60	800	3.35	800	3.35
	1.00	610	6.50	700	5.00
	1.50	600	6.67	680	5.35
	2.00	580	7.00	660	5.67

4.2.2　外观质量对比

通过实验室多轮对比优化实验进行A型、B型两种沉降剂的效果对比，结果如图2和图3所示。由图2、图3可以看出，与A型脱氟沉降剂对比，添加B型脱氟沉降剂沉降效果明显，磷酸外观品质较清澈，且随添加量增加淤渣沉降速率较快，磷酸品质明显提升。



图2　沉降30 min效果

Fig. 2　Effect of 30 minutes settlement test



图3　沉降60 min效果

Fig. 3　Effect of 60 minutes settlement test

4.3　磷酸品质提升对比

在B型脱氟沉降剂不同添加比例下沉降1 h后磷酸清液指标见表2。从表2看出，B型脱氟沉降剂对磷酸中F^-、MgO、Al_2O_3具有较好脱除效果，磷酸MER值降低，同时杂质脱除后磷酸浓度明显提升，磷酸生产能耗有效降低。

表2　B型脱氟沉降剂不同比例添加对磷酸品质提升效果对比

Table 2　Comparison of quality improvement of phosphoric acid by B-type defluorination settling agent with different proportions

脱氟沉降剂	沉降剂添加比例/(mL·L⁻¹)	磷酸清液指标					
		$w(P_2O_5)$/%	$w(F^-)$/%	$w(Fe_2O_3)$/%	$w(Al_2O_3)$/%	$w(MgO)$/%	MER值
A型	1.50	47.66	1.46	1.24	1.94	1.54	0.099
B型	0.60	49.40	1.23	1.32	1.68	1.34	0.088
	1.00	49.40	1.05	1.34	1.68	1.34	0.088
	1.50	49.31	1.10	1.31	1.68	1.32	0.087
	2.00	48.88	1.12	1.36	1.67	1.36	0.090

4.4　小结

从实验过程可以看出，在磷酸中加入B型脱氟沉降剂后60 min过程中（实验磷酸温度高于常温），磷酸淤渣沉降速度快，淤渣沉降量达40%以上，较目前公司生产使用A型脱氟沉降剂提高15%～20%。通过沉降20 h以上（分样时间）比对，B型脱氟沉降剂沉降效率仍较A型脱氟沉降剂高15%～20%。

从实验结果来看，B型脱氟沉降剂能有效降低磷酸MER值，较浓磷酸降低0.01～0.02（较矿浆可降低0.035以上）；可降低磷酸w（固）至0.5%以下；$w(Al_2O_3)$可降低0.2～0.3百分点，w(MgO)可降低0.20～0.25百分点，满足公司DAP生产要求，达到实验预期可投入生产使用。

沉降剂加热后需85～90 ℃恒温（频繁升降温度易使沉降剂失效），在实验过程中无法做到持续恒温，后续实验效果有弱化趋势，生产过程中使用可避免频繁升温，沉降效果将优于实验室研究效果。

结合公司产DAP成品指标要求及效益最大化原则，最终确定B型脱氟沉降剂工业化生产添加比例按0.5～0.8 mL/L作为生产操作控制指标实施。

5　技术改造方案

5.1　溶解槽改造

在二期磷酸装置浓磷酸B槽西南角地面新建2个（ϕ1 600 mm×2 000 mm，2205不锈钢材质）溶解槽（含设备基础建设）；溶解槽槽顶为平顶设计，同时预留沉降剂加入口、搅拌桨及其他仪表管口；槽底采用斜底设计（高差200 mm），低端为泵进口安装管口。

5.2　系统药剂投加装置改造

新增2台四氟隔膜计量泵[7]（流量0.5 m^3/h，压力60 kPa，四氟隔膜材质），使B型脱氟沉降剂

与浓缩系统出磷酸（75～85 ℃）按1.25 L/m³添加比例调节后同时加入混合器，再进入澄清槽（浓缩系统正常出磷酸量为140～150 m³/h，沉降剂添加量为185 L/h）；根据B型脱氟沉降剂物化特性，为确保作用效果，须对沉降剂泵进出口管线进行保温处理。

5.3　搅拌桨改造

采购并安装2台搅拌桨（搅拌转速为10～20 r/min），根据采购成本控制选用碳钢材质，须进行防腐处理。

5.4　药剂加热系统改造

沉降剂的溶解及恒温：溶解槽内设置DN50 904L不锈钢蒸汽加热环管[7]（防腐蚀），自脱硫装置蒸汽主管配置DN50碳钢蒸汽管至溶解（恒温）槽环管进口，通过安装调节阀和温度计实现恒温自动控制并引入分散控制（DCS）操作系统；加热环管出口配置DN50碳钢管将冷凝水收集后排至浓酸地坑。

5.5　药剂配制装置改造

B型脱氟沉降剂为吨桶包装，需高位自流进入沉降剂溶解槽，为降低吊装成本及安全风险须在两沉降剂溶解槽上方（高度约3 m位置）安装承载4只沉降剂吨桶的钢平台及3 t单轨吊设施；同时在两沉降剂溶解槽间平台上安装2套沉降剂收集槽，并分别配管至沉降剂溶解槽，实现药剂加入溶解槽工作。

5.6　二次加药及三级沉降改造

经过对B型脱氟沉降剂使用经济性评估论证，结合浓磷酸淤渣产生成因及淤渣物化特性研究[2]，实施二次加药沉降工艺后用药成本较同行业降低50%以上；同时实施浓磷酸三级（串级）沉降生产工艺（见图4），实现浓磷酸分级利用及优质产品磷酸连续、稳定取（供）流程[8]，使磷肥产品质量得到有效保障，提高一次下线合格率。

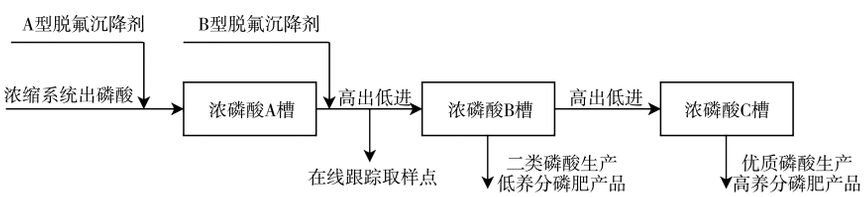


图4　二次加药、沉降系统工艺流程

Fig. 4　Process flow of secondary dosing and settling system

6　改造效果验证

B型脱氟沉降剂的使用有效降低了磷酸MER值及固含量，提升了磷酸品质，拓展了公司磷矿适应性，提高了公司低品位磷矿使用量。

利用公司现有磷矿资源，日添加1 000 t低品位磷矿，可将现使用磷矿浆MER值由0.127 1（控制指标≤0.130）提高至0.135 2，$w(P_2O_5)$由27.78%降至27.30%，对磷酸生产组织和系统结垢无明显影响。日添加1 000 t低品位磷矿后磷矿浆指标变化情况见表3。

在正常使用磷矿浆中添加低品位磷矿后MER值上升0.008 1，采用添加B型脱氟沉降剂提高磷酸质量后磷酸品质指标见表4。由表4可知，在添加1 000 t低品位磷矿后，与添加A型脱氟沉降剂相比，通过添加B型脱氟沉降剂，仍然能将浓磷酸中MER值有效降低0.014 6，降幅达13.28%，其中对

表3　磷矿浆指标变化情况

Table 3　Changes in indicators of phosphate slurry

磷矿浆	$w(P_2O_5)$/%	$w(MgO)$/%	$w(Fe_2O_3)$/%	$w(Al_2O_3)$/%	MER值
低品位磷矿浆	21.62	2.765	1.139	1.678	0.258 2
正常生产用磷矿浆	27.78	0.890	1.140	1.500	0.127 1
添加低品位磷矿后综合磷矿浆	27.30	1.030	1.140	1.520	0.135 2

表4　添加B型脱氟沉降剂后磷酸品质指标情况

Table 4　Quality indicators of phosphoric acid after adding B-type defluorination settling agent

沉降剂	磷酸指标				
	$w(P_2O_5)$/%	$w(MgO)$/%	$w(Fe_2O_3)$/%	$w(Al_2O_3)$/%	MER值
A型脱氟沉降剂	47.15	2.16	1.197	1.824	0.109 9
B型脱氟沉降剂	47.11	1.57	1.18	1.74	0.095 3

MgO 脱除效果最佳，降幅达 27.31%；对磷肥产品质量具有较大的提升和保障空间，为公司抵御磷矿资源贫化的有效手段，为拓展公司磷矿使用适应性及提高满足市场产品需求的原料提供有力保障。

工业化生产验证由于生产流程长（工业化生产对磷酸提浓变化不明显），系统连续性和稳定性优于实验室实验，对浓磷酸杂质脱除率较实验室实验提高 0.26%，充分证明 B 型脱氟沉降剂应用于生产实践具有较好的适应性。

B 型脱氟沉降剂的生产使用有效改善公司生产出口产品必须依靠添加优质磷矿调整的现状，降低了公司磷矿石采购协调难度。

使用 B 型脱氟沉降剂沉降后，酸渣相对密度、固含量高，流动性较好，排放槽耙运行油压 0.8 ~ 1.4 MPa [9]，易于槽耙维护运行。

7 经济效益评估

7.1 直接经济效益

根据经济评估结果，2021 年 10 月至 2022 年 3 月累计添加低品位磷矿（结算量）64 kt，降低磷酸生产成本 4.26 元/t，累计创造利润 194.75 万元，年创造经济效益 400 万余元。使用 B 型脱氟沉降剂磷酸经济效益评估见表 5。

表 5 使用 B 型脱氟沉降剂时磷酸经济效益评估

Table 5 Evaluation of economic benefits of phosphoric acid after adding B-type defluorination settling agent 元/t

项目	增加生产成本	项目	创造产值
磷酸减产损失	4.36	降低用矿成本	22.89
硫酸消耗成本	7.32	减少原沉降剂节支	0.87
新增磷石膏处理费	0.55		
脱氟沉降剂成本	7.19		
公用工程费用	0.08		
成本合计	19.50	合计	23.76

7.2 间接经济效益

通过添加使用 B 型脱氟沉降剂，现有磷矿品质条件下仍能有效改善和提升磷肥产品质量，满足出口产品质量指标要求；在出口产品价格高于国内价格时，通过产品提质增效提高产品附加值具有较好经济效益。

B 型脱氟沉降剂的添加使用有效拓展了公司磷酸生产使用磷矿适应性，同时也是扩大公司国际化发展战略目标的有力保障，对实现公司可持续发展和提升市场竞争能力具有积极推进作用。

8 结论

磷酸沉降、净化项目改造实施后通过对磷矿、磷酸、磷肥质量指标对比分析，充分证明在湿法磷酸生产过程中使用 B 型脱氟沉降剂对磷酸品质及磷肥产品质量具有较强的提升功效，在磷矿资源日趋贫化环境下为满足市场产品需求的原料提供保障，拓展公司磷矿使用适应能力，有利于公司实现可持续发展和提高市场竞争能力。特别在当前出口产品价格较高情况下，为公司提供了较强的盈利能力保障和国际市场占有率。实施二次加药工艺 B 型脱氟沉降剂用药成本降低 50% 以上，在湿法磷酸生产过程中值得借鉴和再探索。

[参考文献]

[1] 王斌，张可成，何东升.湖北某中低品位磷矿石中倍伴氧化物赋存状态研究[J].磷肥与复肥，2020，35(2)：32-35.
WANG B，ZHANG K C，HE D S. Occurrence state of sesquioxicle in a low and medium grade phosphate rock from Hubei carbonate collophanite [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2020，35(2)：32-35.

[2] 贡长生.现代磷化工技术和应用[M].北京：化学工业出版社，2013.

[3] 杨雄俊，金伟潮，柳青.聚丙烯酰胺在湿法磷酸生产中的应用[J].磷肥与复肥，2019，34(2)：34-35.
YANG X J，JIN W C，LIU Q. Application of polyacrylamide in WPA production[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2019，34(2)：34-35.

[4] 周晶晶.湿法磷酸淤酸返回磷酸生产系统的影响及处理措施[J].磷肥与复肥，2019，34(8)：25-26.
ZHOU J J. Effect of WPA sludge acid returning to WPA production system and treatment measures [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2019，34(8)：25-26.

[5] 郑浩，张字学，王煜，等.湿法磷酸淤渣利用的试验研究[J].磷肥与复肥，2016，31(7)：14-17.
ZHENG H，ZHANG Z X，WANG Y，et al. Experimental study of sludge utilization in WPA production[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2016，31(7)：14-17.

[6] 江善襄.磷酸、磷肥和复混肥料[M].北京：化学工业出版社，1999.

[7] 陈敏恒.化工原理：上册[M]. 5 版.北京：化学工业出版社，2020.

[8] 胡兆平，刘永秀，于南树，等.湿法磷酸的三级利用[J].磷肥与复肥，2019，34(3)：27-28.
HU Z P，LIU Y X，YU N S，et al. Three gradient utilization of WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2019，34 (3)：27-28.

[9] 夏清，贾绍义.化工原理：上册[M].天津：天津大学出版社，2014.