维普资讯 http://www.cqvip.com

第 27 卷第 4 期　　华中师范大学学报(自然科学版)　　Vol. 27 No. 4
1993 年 12 月　JOURNAL OF CENTRAL CHINA NORMAL UNIVERSITY(Nat. Sci.)　Dec. 1993

湿法磷酸精制技术

赵廷仁　　陈德宾
(华中师范大学化学系)　(安庆师范学院化学系)

摘　要　介绍了近年来国外湿法磷酸精制典型工业方法及本领域的研究现状、发展趋势和本文作者筛选的新型复合萃取精制磷酸的工业方法.

关键词　磷酸;精制工艺;发展趋势

0 引言

磷酸的最终用途决定于它的纯度，而磷酸的纯度一般又取决于它的生产方法. 虽然热法磷酸工艺能满足制取高纯度磷酸的要求，但由于近年来，世界性能源危机，热法磷酸耗电一般为 9700 kW·h/t 磷酸，所以热法磷酸的成本很高，其生产过程中产生粉尘及有害气体对环境造成污染. 因此，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.

湿法磷酸虽含杂质多，但若以适当方法精制后其纯度可达食品级，能与热法磷酸的纯度相媲美. 其成本比热法要低 20%～30%，能耗仅为热法的 1/3，相应地用其制取的精细磷酸盐的成本也比较低. 所以湿法磷酸对热法磷酸的竞争性越来越大. 以日本为例，精制湿法磷酸已占主导地位. 美国热法与湿法磷酸的比例达 1∶14. 据不完全统计 1985 年全世界磷酸产量为 3761.2×10^4 t，其中湿法磷酸为 2402.5×10^4 t，占总产量的 64%.

我国生产磷酸的厂家有 70 多家，80 年代中期总生产能力为 23.2×10^4 t，实际生产为 15×10^4 t(多为热法磷酸). 纯磷酸消费情况大致为：磷酸钠盐 70.2%，磷酸钾盐 4.5%，磷酸钙盐 4.8%，磷酸铵盐 2.5%，特种磷酸盐 1.6%，直接用酸 9%，出口 5.3%，其它 1.9%.

磷酸按生产方法分为热法磷酸和湿法磷酸，按商业销售用途分为农业类和工业材料类. 当前世界发达国家中磷酸及磷酸盐的发展趋势正从农业型向工业材料型转化. 国外近年来在光学材料，光电材料，电子材料，生物工程材料以及吸附剂，催化剂等方面进行开发利用.

磷化铟，磷化镓用于半导体工业；Li_3PO_4，$Ag_4P_2O_5$，$Zn_3(PO_4)_2$，$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$，KH_2PO_4，$Ca_3(PO_4)_2$，$Ca_2P_2O_7$，$Mg_2P_2O_7$ 等用作电子功能材料；作为生物工程材料(人造牙，人造骨骼)主要用羟基磷石灰($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)；含钕(Nd^{3+})的磷酸盐玻璃用作光学材料中的激光棒；用于催化剂的有 Ca，B，Al 等的磷酸盐；磷酸锆，磷酸钛可作离子交换剂；高纯磷酸用作电子工业的参合剂及氧化铝的刻蚀剂. 高纯磷酸进入燃料电池实用阶段，可作为电解液的组分. 磷酸型燃料电池效率高，公害少，是将来最有前途的电池. 预计 2000 年日本电力的 10%将由燃料电池提供. 在我国新型高技术磷酸盐产品的开发势在必行. 当前很有必要在搞好生产成熟和销售市场需要的除黄磷，磷酸，磷酸三钠，磷酸五钠，六偏磷酸钠等以外，应加强有潜在市

收稿日期：1993-11-17

维普资讯 http://www.cqvip.com

场的食用磷酸及磷酸盐,饲料磷酸盐,金属表面处理,颜料,粘合剂等磷酸盐的开发应用.同时为适应尖端科技领域和新兴产业发展,还应开发研究上面所提及的新型高技术纯磷酸及磷酸盐产品,促进我国精细化工的发展以赶超世界先进水平.

1 粗磷酸精制方法概述

早在1914年Fox就用脂肪醇分解磷矿的粗磷酸中获得纯磷酸[1]. 1933年Milligan研究了用正丁醇五级萃取得到纯磷酸的方法[2]. 1934年Vana研究了用环已烷一类的氧化产物;甲基环已烷、甲基环已醇等作萃取剂制取磷酸的方法[3]. 1952年Helferioh等研究了硫酸法粗磷酸在醚、丙酮、丁酮等溶液中的溶解度[4]. 1957年以后Baniel和Blumberg发表的一系列论文和专利中,提出了比较完整和系统的用有机溶剂萃取粗磷酸制取纯磷酸的方法[5]. 以色列采矿公司(Israel Mining Industries,简称IMI)根据这个方法建立相应的工厂[6]. 1959年日本东洋制碱公司在IMI法基础上添加了离子交换系统,并成功地制取了食用规格的纯磷酸[7,8]. 1985年美国Beohtel石油公司研究成功了一种精制磷酸的BESA-2法[9],此法的第一步是将磷酸钙、高单磷酸盐与硫酸反应,第二步将反应产物在甲醇及硫酸中溶解及萃取可得浓度为31% P_2O_5 的磷酸,再经后处理和离子交换法处理,最后得到纯磷酸.爱尔兰Goulding公司[10]研究了用甲醇为沉淀剂处理粗磷酸和氯化钾反应液,醇相中沉淀析出磷酸二氢钾后,再将醇相精馏可得到高纯磷酸.近年来美国专利[11]报导了把粗磷酸中CaO的浓度调整到0.25%～3%,添加氢氟酸,在氟化钙析出的同时,Fe,Al,Mg等共同沉淀除去的方法和调整Ca,Al,F,Si,SO_4^{2-}的克分比使之生成由其杂质构成的结晶性络合物沉淀除去杂质的方法.我国成都科技大学研究了以正丁醇为萃取剂净化湿法粗磷酸工艺,华东化工学院研究了以二丁基亚砜(DBSO)萃取剂净化粗磷酸工艺,华中师范大学研究了以(CHEOH+CHN)为萃取剂净化湿法粗磷酸工艺[12].

湿法磷酸精制,目前国内外通常采用的方法归纳起来有3种类型.

1.1 离子交换及电渗析法

此法仅限于粗磷酸中Ca^{2+},Mg^{2+},Fe^{3+},Al^{3+},As^{3+},Mn^{2+}等阳离子的脱除.要想只用1种离子交换剂除去粗磷酸中的杂质是难以办到的,必需采用其它方法同时进行,离子交换精制粗磷酸目前尚有很多技术问题没有解决.所以至今工业化者甚少.

电渗析法是将湿法磷酸中的有机物,预先用活性炭除去,然后在一定的电流密度下进行渗析,可制得精制磷酸.此法的技术关键是筛选具有良好选择性的离子交换膜,否则分离SO_4^{2-}等杂质相当困难,而且膜孔易于被堵塞,不能处理浓度较高的磷酸.此法精制成本高,距实用阶段尚远.

1.2 化学净化法(包括结晶法,沉淀法等)

通常用水溶性溶剂(碱金属或铵离子)与粗磷酸混合,除去磷酸中可溶性杂质(对每一种杂质只能分别进行净化处理).如加入Na^+或Na^+与硅酸使氟化物以氟硅酸盐的形式被除去;再如加Ba盐或Ca盐的化学沉淀法除去SO_4^{2-}.

自80年代以来,利用结晶作用进行湿法磷酸精制的研究相当活跃.研究中采取的主要技术路线是(1)由湿法磷酸中结晶出$H_3PO_4 \cdot H_2O$(熔点29.32℃)或H_3PO_4(熔点42.35℃);(2)使磷酸与添加剂(如尿素,三聚氰铵等)形成复盐结晶析出,其化学反应过程为:

维普资讯 http://www.cqvip.com

$$H_3PO_4 + CO(NH_2)_2 \xrightarrow[\text{再冷却至 20℃}]{\text{50～70℃ 反应}} H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \quad (\text{结晶})$$

因为溶液呈酸性，所以铁、铝等杂质遗留母液中，使结晶纯度提高，结晶洗涤后用硝酸复分解，析出硝酸尿素复盐，得到液体磷酸：

$$H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2 + HNO_3 = HNO_3 \cdot CO(NH_2)_2 + H_3PO_4$$

此法的研究和应用，今后将有继续发展和不断完善的趋势；(3) 结晶析出磷酸盐，然后将其转化为磷酸，从而使磷酸得到精制；(4) 溶剂沉淀法（水可溶性溶剂），此法采用与水完全互溶的溶剂（甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇等），使磷酸及水溶于溶剂，而使湿法磷酸中的杂质成不溶性的盐沉淀而被除去.

利用结晶作用精制湿法磷酸，虽然引起不少科技工作者的兴趣，但还有不少技术问题一时难以解决. 例如各种结晶体都有一定的溶解度，致使最终达到的净化度也是有限的，而且必需进行多次结晶，工艺复杂，不易工业化.

1.3 溶剂萃取法

在湿法磷酸精制中，已得到广泛应用的是有机溶剂萃取法. 它的优点是所得产品纯度高，生产工艺相对比较简单，节约能源，原料消耗低，环境污染少而且有利于资源的综合利用. 所以近年来在许多国家（如罗马尼亚、法国、比利时、日本、美国、印度、巴西、德国等）对此法的研究和开发应用都有相当快的发展. 下面仅介绍具有代表性的两家的精制工艺：

1) IMI(Israel Mining Industries)法

以色列采矿公司开发的 5000 t/a 规模的湿法磷酸净化工艺.

该工艺使用的有机萃取剂为二异丙基醚（或二异丙基醚 85%和异丁醇 15%）混合溶剂. 湿法磷酸（P_2O_5 53%～55%，SO_4^{2-} 2%～3.5%，固体（最大值）<1.5%，Fe（最大值）<1.5%）在低温下（0～2℃）与萃取剂相互混合，大量磷酸和少量杂质被萃取到有机相，粗磷酸中的杂质大部分遗留在萃余相（水相）中荷载磷酸的有机相与萃洗产品稀磷酸对流接触洗去有机相中的杂质. 萃洗所得的水相返回到萃取工段. 萃洗后的有机相送到反萃取工段用去离子水接触后，有机相的磷酸被反萃到水相中，从而得到较纯稀磷酸，稀磷酸经溶剂回收被浓缩和脱色后即得纯度很高的精制磷酸产品. 反萃后的有机相返回到萃取工段循环使用.

萃取工段所得的萃余相（水相）经溶剂回收后，加入碳酸钙粉或石灰乳与其中残存磷酸反应可得到肥料磷酸钙和饲料磷酸钙.

IMI 法原料及公用系统消耗定额（以 t P_2O_5 计）

湿法磷酸	1.25 t	工艺水	0.7 m^3		
补充溶剂	0.3 kg	冷却水	125 m^3	电	80 kW·h

IMI 法精制后磷酸的技术指标：

P_2O_5	48%～61%	SO_4^{2-}	0.81%～1.5%
Al	2～10 ppm	Fe	40～80 ppm
Mg	5～7 ppm	F	0.06%～0.07%
Ca	3～50 ppm		

2) Iprochim/Icechim 法为罗马尼亚化工工程公司（Iprochim）和化工研究院（Icechim）联合开发了一种已获工业应用的以正丁醇为萃取剂净化粗磷酸的方法，其 P_2O_5 的生产能力为 1×10^4 t/a. 该法流程包括化学净化、过滤、溶剂萃取、溶剂回收和磷酸浓缩.

维普资讯 http://www.cqvip.com

精制后磷酸的主要技术指标为：

	净化前磷酸	净化后磷酸
P_2O_5	27%～30%	61.6%
Fe	0.2%～0.9%	≤0.01%
Al	1.27～5.66 g/L	$\leqslant 8\times10^{-6}$
SO_4^{-2}	11.71～40.39 g/L	0.006%～0.01%
Ca	0.91～5.77 g/L	$\leqslant 2\times10^{-6}$
F	5.97～18.7 g/L	$\leqslant 100\times10^{-6}$
Cl	痕量	测不出

精制后的磷酸主要用于磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠、磷酸二氢铵、焦磷酸钠、三聚磷酸钠、饲料磷酸钙等的生产. 罗马尼亚图尔努莫古雷莱(Turnu Magbrele)和互利亚·克鲁格雷亚斯克(Vaeea Calugareasla)是罗马尼亚湿法磷酸精制及制取精细磷酸盐系列产品的主要厂家. 该厂原料综合利用好，经济效益好，从而以精制磷酸代替从我国进口的85%热法磷酸. 该厂将这套湿法磷酸精制及制取精细磷酸盐产品生产线(获专利权)以800万美元要价进行出口.

我国华中师范大学研究了以(CHEOH+CHN)为萃取剂净化湿法粗磷酸工艺. 该工艺是将粗磷酸(或粗磷酸与盐酸酸解磷矿的酸解液的混合液).

附表 实验结果与文献值的比较

组分名称	GB1282 77 化学纯指标	文献值		实验研究结果	
		IMI法精制磷酸	罗马尼亚法	精制前磷酸	精制后磷酸
五氧化二磷	62	48	62	18.31	58～62
氯化物	0.0005	—	—	—	—
硫酸盐	0.01	1～1.5	0.01	0.35	痕量
硝酸盐	0.0005	—	—	—	—
锰	0.0005	—	—	0.04	—
铁	0.01	0.004	0.006	0.045	0.082
砷	0.0005	—	0.0002	—	—
重金属(以Pb计)	0.001	—	0.0001	0.0003	$<5\times10^{-4}$
还原物(以H_3PO_4计)	0.05	—	—	—	—
铝	—	0.001	Ca+Mg+Al =0.003	0.001	痕量
镁	—	0.0005	同上	0.58	痕量
钙	—	—	同上	0.58	0.04
氟	—	0.06	0.01	0.35	$(1\sim5)\times10^{-4}$

先用化学法净化，再用混合萃取剂萃取，萃取后荷载磷酸的有机相以含一定量的稀磷酸(水相)

维普资讯 http://www.cqvip.com

洗涤，再用蒸馏工序的冷凝水进行反萃取．反萃取后的的有机相送回到萃取工序循环使用．反萃后的水相（即稀磷酸）经浓缩和脱色，即为精制纯磷酸（见附表）．浓缩工序的冷凝水供反萃取使用．

萃取后的萃余液（水相）送回收工序，先蒸馏回收其中溶解的有机溶剂，然后添加碳酸钙或石灰乳进行中和以回收其中残存的磷酸，得到付产品肥料磷酸氢钙及饲料磷酸氢钙．最后将含氯化钙的溶液作废排放．

溶剂萃取法精制粗磷酸的技术关键是萃取剂的筛选和相应的新萃取体系的建立．筛选萃取剂的标准是：（1）对磷酸的萃取选择性和萃取容量要大；（2）两相的分离性能要好；（3）萃取工艺条件要温和；（4）使用安全、无毒，易回收和溶解损失少，复用性好；（5）来源丰富，价格低廉．能全面符合标准的萃取剂是极少的．精制湿法磷酸试验用或工业用的溶剂有 ① C_4～C_6 脂肪醇；② 磷酸酯；③ 醚（二异丙醚等）；④ 酮及酯（甲基异丁基酮、环已酮、醋酸酯等）；⑤ 胺及酰胺；⑥ 复合萃取剂（如磷酸三丁脂-异丙醚，二异丙基醚-异丁醇；环已酮-环已醇等）．

溶剂萃取法精制粗磷酸今后可能发展趋势为：

（1）试验证明，复合萃取剂往往比单一萃取效果好，特别是具有协同性效应的复合萃取剂的筛选和相应萃取体系的研究将会是很有发展前途的．

（2）采用单一方法净化粗磷酸时，不能全面和深度除去其中的杂质，所以近来都力图采用复合净化法．即有机溶剂萃取——离子交换法；结晶沉淀法——有机溶剂萃取法；有机溶剂萃取法——特定成分除去法等．

（3）采用溶剂萃取法净化粗磷酸时，磷酸的收率和纯度往往是相互矛盾的，若注意纯度则收率低，反之若追求收率则不得不降低其纯度．而今后在此方面的研究是致力于探索两者统一的方法，或者将湿法磷酸的净化与生产精细磷酸盐工艺相结合的方法，将是很有发展前途的研究领域之一．

参 考 文 献

1　Fox. Treating humid phosphoric acid to get pure phosphoric acid with aliphatic alcohol. J Ind Eng Chem, 1914.6:828

2　Milligan C H. The method of producing pune phosphoric acid by five-level extracting humid phosphoric acid with n-butyl alcohol. U S patent 1 929 443. 1933

3　Van. The method of refining raw phosphoric acid with Methyl egelohexanol and Methyl egelohexanol. U S patent 1 968 544. 1934

4　Helferich, et al　The dissolve of humid phosphoric acid ine qeher acetone, and Butanol alcohol. Chem Ber, 1952, 85: 461

5　Baniel A, Blumberg R. Refine humid phosphoric acid with organic solvent. Chem et Ind, 1957, 78(4): 327. Brit Chem Eng, 1959, 4:223

6　Israel Mining Industries. Phosphoric ore decomposed by hydrochloric acid-producing phosphoric acid with solvent extracting. Israel patent 9660. 1957

7　U S Dow chemical company. Phosphoric ore decomposed by hydrochloric acid-producing phosphoric acid with solvent extracting. Chem Eng, 1962, 69(26): 34～36

8　U S Dow chemical company. Phosphoric ore decomposed by hydrochloric acid-producing phosphoric acid with solvent extracting. Chem Eng, 1963, 70(24): 76

维普资讯 http://www.cqvip.com

9 U S Bechtel ptroleum company. Refinging phosphoric acid by BESA-2. C & EN, 1985, 63(42): 23～25
10 IE Goulding company. Treating humid phosphoric acid with methanol as precipitate agent. Goulding Ltd F P 2 118 701
11 Ballar J C. Trealing humid phosphoric acid by precipitate agent. U S patent 3 784 678
12 赵廷仁等. 湿法磷酸精制技术的现状与进展. 化工进展, 1992(2): 45～49

REFINING TECHNOLOGY OF PHOSPHORIC ACID WITH WET TREATMENT

Zhao Tingren
(Department of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan)
Chen Debin
(Department of Chemistry, Anqing Normal University, Anqing)

Abstract In this paper the typical foreign refining technology of phosphoric acid with wet treatment in recent years and the current research and the developing tendency in this field are introduced. The authors of this paper also introduce the refining technology of phosphoric acid with a new type of complex extractant which was sifted and selected by themself.

Key words phosphoric acid; refining technology; developing tendency