# 饲料级磷酸氢钙清洁生产工艺的研究

杨荣华[1], 张恭孝[1], 陈学玺[2]

(1. 泰山医学院 化学与化学工程学院, 山东 泰安 271000; 2. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

[关键词] 盐酸法; 饲料级磷酸氢钙; 脱氟; 清洁工艺

[摘 要] 系统地研究了盐酸法饲料级磷酸氢钙的清洁生产工艺。采用全新的脱氟理念, 在使用盐酸与磷矿制取磷酸的过程中, 磷矿的浸取反应与除氟反应同步进行, 在不添加任何除氟剂的条件下, 浸取液经过过滤、中和, 就可以制出符合国标要求的饲料级磷酸氢钙。本文介绍实验室研究的基本情况。

[中图分类号] TQ 442.31 [文献标识码] A [文章编号] 1007-6220(2005)05-0014-03

## Study on clean process for production of feed-grade calcium hydrogen phosphate

YANG Rong-hua[1], ZHANG Gong-xiao[1], CHEN Xue-xi[2]

(1. *Chemistry & Chemical Engineering Department, Taishan Medical College, Tai'an, Shandong* 271000, *China*; 2. *Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, Shandong* 266042, *China*)

**Key words**: chlorhydric acid method; feed-grade calcium hydrogen phosphate; defluorination; clean process

**Abstract**: Researches are made on the clean process for production of feed-grade calcium hydrogen phosphate by chlorhydric acid method systematically. A new defluorination idea is presented. During the process of producing phosphoric acid with chlorhydric acid and phosphate rock, the extraction reaction of the phosphate rock is accompanied with the defluorination reaction. Feed-grade calcium hydrogen phosphate according with international standard can be made by filter and nertralization without any deflourination agent. Basic situation of the experimental studies are introduced.

本研究探索出一条饲料级磷酸氢钙的清洁生产新路线。采用全新的脱氟理念, 在使用盐酸浸取磷矿制取磷酸的过程中, 通过控制反应速度和调整工艺参数, 在酸溶过程中同步脱氟, 避免化学反应本身对反应产物的污染, 既减少了工序, 又不需添加任何除氟剂, 就可以生产出氟含量很低的磷酸, 经一次中和后就可以全部制得饲钙。

## 1 脱氟机理

在制取湿法磷酸过程中, 磷矿 $Ca_5F(PO_4)_3$ 中所含的氟, 在酸作用下首先形成 HF 气体; HF 少量逸出, 大部分溶于液相中并与矿石所含的 $SiO_2$ 和硅酸盐反应形成 $SiF_4$; $SiF_4$ 少部分逸出, 大部分水解成 $H_2SiF_6$ 留在液相中。当液相中含有 $Fe^{3+}$ 和 $Al^{3+}$ 时, $F^-$ 会与之反应形成络合离子。反应方程式为:

$$Ca_2F(PO_4)_3 + 10HCl = 3H_3PO_4 + 5CaCl_2 + HF\uparrow$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

$$3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2$$

$$Ca^{2+} + SiF_6^{2-} = CaSiF_6\downarrow$$

$$Ca^{2+} + 2F^- = CaF_2\downarrow$$

$$Fe^{3+} + 6HF = FeF_6^{3-} + 6H^+$$

$$Al^{3+} + 6HF = AlF_6^{3-} + 6H^+$$

### 1.1 气相除氟

在磷矿酸解过程中, 由于矿石中夹杂的碳酸钙与酸反应生成二氧化碳, 以及在搅拌时产生的气泡覆盖在矿石颗粒表面形成 1 层气膜, 反应生成的 HF 气体直接进入这层气膜, 减少了 HF 在液相中的溶解。如果采用鼓气的方式人为制造这层气膜, 将有助于气相脱氟。

### 1.2 液相除氟

溶液的初始酸度是控制液相除氟的决定因素。初始酸度高则会抑制 HF 的溶解和电离, 使平衡 $HF + 2H_2O = H-F\cdots H-O^- + H_3O^+$ 和 $HF + H_2O = H_3O^+ + F^-$ 向左移动。增加盐酸的浓度、减少水量以及提高加酸速度都会使初始酸度增加, 氟含量降低。

### 1.3 固相除氟

盐酸法制磷酸时, 液相中有大量的 $Ca^{2+}$, 在液相酸度不太高的情况下, 将会与 $F^-$ 结合生成 $CaF_2$ 沉淀, 因此, 反应后期液相中的酸度对固相除氟影响

[收稿日期] 2005-03-04; [修回日期] 2005-04-07

[作者简介] 杨荣华(1965-), 男, 山东泰安人, 副教授, 教务科科长。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

很大。反应后期液相中的酸度，主要是磷酸一级、二级电离所体现出来的酸度。液相中的酸度越低，则 $CaF_2$ 越容易生成。当盐酸加入量不足时，剩余的矿石与生成的磷酸进一步反应，使溶液的酸度进一步降低：

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 = 5Ca(H_2PO_4)_2 + HF\uparrow$$

确保盐酸加入量不足、延长反应时间和静置时间将会有利于液相中酸度的降低，从而有利于固相除氟。矿石中的硅酸盐在酸作用下生成 $H_3SiO_3$ 胶体，该胶体可以与 HF 生成 $H_3SiF_6$ 胶体，从而捕获液相中的氟。同时由于胶体具有很大的比表面积，且能与氟形成氢键，因此，在捕获的同时还能吸附一部分氟。

反应开始时，靠碳酸钙与酸反应生成的二氧化碳带走 HF，气相脱氟占有主要地位；反应后期矿石中的碳酸钙被反应掉，这时靠后期液相中的酸度降低（HCl——$H_3PO_4$）来控制生成氟化钙沉淀和硅酸、氟硅酸胶体，固相除氟起主导作用。

## 2　实验部分

### 2.1　实验原材料

磷粉矿（120 目过筛）；浓盐酸；浓氨水（1∶2）；稀硝酸（1∶15）；氢氧化钠溶液（40%）；柠檬酸—柠檬酸钠缓冲溶液（pH = 5.5～6.0）；溴甲酚绿指示剂；喹钼柠酮试剂；氟标液（0.0001%～0.001%）。

### 2.2　实验仪器和设备

1 000 mL 四口烧瓶；超级恒温水浴；PHS－3 酸度计；数显分析天平；真空泵；磁力搅拌器；电烘箱。

### 2.3　实验步骤

先将恒温水浴调到所需的温度，并将所需量的盐酸加热到与水浴相同的温度。称取 30 g 的矿石置于四口烧瓶中，加 30 mL 蒸馏水，并开启搅拌泵搅拌预热，用自制的恒速装置向四口烧瓶中沿器壁加入盐酸，记录加酸时间和反应时间。反应后将反应液抽滤得滤液，将滤液用氨水中和到 pH = 5.0（中和时用磁力搅拌器搅拌），过滤，母液回收处理，滤饼即磷酸氢钙，经自然风干即得到饲料级磷酸氢钙（见图 1）。

## 3　结果与讨论

### 3.1　磷矿的清洁浸取制磷酸

在磷矿与盐酸进行浸取反应的同时，控制含氟杂质不进入液相，避免对湿法磷酸造成污染，实现磷矿的清洁浸取。该过程受很多因素的影响，重点考察加酸速度、反应温度、反应时间、盐酸浓度等因素对磷酸含氟量的影响。

#### 3.1.1　加酸速度和反应温度对磷酸含氟量的影响

不同加完酸的时间、不同反应温度下盐酸浸取磷矿所得磷酸中氟含量变化情况如图 2。

加酸速度越快，磷酸中氟含量越低，此时气相除氟起作用。随着加酸速度逐渐减慢，氟含量逐步升高随后又降低，在加完酸的时间为 50 s 左右时，磷酸中氟含量出现一极小值，后逐步升高，这与反应体系的总酸度对氟的逸出作用和对杂质的溶解作用两个矛盾的因素有关。溶液的总酸度升高，有利于含氟气体的逸出，但加酸过快（< 10 s）时会生成大量的泡沫，有时溢出反应器。

温度升高，氟含量降低。这是因为温度升高反应速率加快，释放的含氟气体与液相接触的时间短，故溶解的量相对较少，一般控制 65℃。

#### 3.1.2　反应时间对产品磷酸氢钙中氟含量的影响

反应时间对产品中氟含量的影响见图 3。

从图 3 可看出，盐酸浸取磷矿的反应时间越长，磷酸氢钙中的氟含量越低。因延长反应时间，溶液的酸度降低，有利于平衡向 $CaF_2$ 析出的方向进行。但超过 2 h 后，产品中氟含量下降越来越不明显。

#### 3.1.3　盐酸浓度对产品磷酸氢钙中氟含量的影响

盐酸浓度对产品氟含量的影响见图 4。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

由图 4 可知, 初始加酸浓度高有利于除氟。初始酸浓度高, 一方面会使 HF 从气相迅速逸出, 减少了与液相的接触; 另一方面, 高酸度抑制了含氟气体的溶解和电离平衡。使平衡向左移动。

$$H\text{-}F + 2H_2O \rightleftharpoons H\text{-}F\cdots H\text{-}O^- + H_3O^+$$

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

盐酸浓度一般控制在 12 mol/L。

### 3.2　中和过程 pH 值对磷酸氢钙产品质量的影响

工业上通常用石灰乳和氨水作中和剂, 实验比较发现, 这两种中和剂对产品中氟含量的影响差别不大。但用氨水中和, 其副产物为氯化铵可作为肥料, 解决了氯化钙废液的排放问题。此外, 用氨水中和反应速度快, 终点 pH 值容易控制。

中和反应控制不好会严重影响产品质量。用氨水中和磷酸时, 当 pH > 2.5 时, 液相开始有少量沉淀析出; 随着 pH 值的升高, 磷酸氢钙析出量逐步增加, 当 pH ≥5.0 时磷酸氢钙几乎完全析出; 当 pH > 6.0 后, 有磷酸三钙生成, 同时由于铁、锰等有色金属离子的析出而略带淡黄色, 影响产品外观。中和过程应控制在 pH 值为 5.0 附近为宜(见表 1), pH = 4.5 ～ 6.0, 均可得 $m(P_2O_5)/m(F) \geq 230$ 的合格产品。

表 1　中和 pH 值对磷酸氢钙产品质量的影响

| pH 值 | 产量/g | $w(P_2O_5)$/% | $w(F)$/% | $m(P_2O_5)/m(F)$ | 产品外观 |
|---|---|---|---|---|---|
| 2.7 | 1.0 | 40.2 | 0.20 | 200 | 白 |
| 4.0 | 12.2 | 39.8 | 0.18 | 221 | 纯白 |
| 4.5 | 12.6 | 40.0 | 0.17 | 235 | 纯白 |
| 5.0 | 12.8 | 40.1 | 0.17 | 236 | 纯白 |
| 6.0 | 13.0 | 38.0 | 0.16 | 238 | 白 |
| 7.0 | 13.5 | 32.2 | 0.15 | 215 | 黄 |

### 3.3　母液的组成与回收

用氨水作中和剂, 副产物为氯化铵和氯化钙。经测定一次投料 30 g 矿石(矿石过量) + 12 mol/L 盐酸 28.4 mL, 反应后母液中含有 10.52 g 氯化铵和 6.33 g 氯化钙。若用 25% 的浓氨水中和, 则最终母液体积约为 80 mL。所以母液中氯化铵的浓度为 2.46 mol/L, 氯化钙的浓度为 0.72 mol/L。

经相平衡实验研究得知: 母液中的氯化钙和氯化铵不会形成共晶。在母液蒸发过程中, 先析出纯的氯化铵, 后析出氯化钙。即使二者不进行分离, 也可以作为一种混合肥料用于水田。如果进行分离, 氯化钙中残余的少量氯化铵可通过加热分解除去。

### 3.4　尾气处理

尾气的主要成分为 HF 和 $SiF_4$ 气体, 直接排放会造成大气污染, 可以用水吸收。

在实验室用 1 个倒扣在水面的漏斗作为尾气吸收装置。工业上采用 2 级串联吸收, 第 1 级吸收采用喷杯式吸收器, 第 2 级吸收用湍动式吸收器。尾气吸收后可以制成 25% 的 $H_2SiF_6$ 溶液, 可加工成冰晶石、氟化铝或氟硅酸钠等产品。

### 3.5　废渣的处理

用盐酸浸取磷矿反应, 在适宜的工艺条件下, 大部分氟以氟化钙的形式呈无颗粒状悬浮在液相中, 经过滤后可以将其全部去除, 进入滤渣中。仪器分析表明, 悬浮颗粒中氟化钙的含量在 90% 以上。处理浸取反应剩余的矿渣和过滤收集到的滤渣, 可进一步回收其中的氟化钙进行利用。

### 3.6　氟在气、液、固三相中的分配

通过测定矿石、滤渣和产品中的氟含量, 并根据推算气相氟的逸出量, 可以得到: 滤渣中的含氟量为总氟量的 71.9%, 气相逸出量为 26.2%, 磷酸氢钙产品中的氟仅占 1.9%。

本工艺可使矿石中的氟含量降低 50 倍以上; 矿石中的磷氟比 $m(P_2O_5)/m(F)$ 一般在 6～8 之间, 所以, 很容易使产品中的磷氟比达到 230 以上。

## 4　结论

(1)　采用普通的釜式反应器浸取磷矿时的优化工艺条件为: 加完酸的时间 50 s; 反应时间 2 h; 盐酸浓度 12 mol/L; 物料比为矿石：水：盐酸= 30 g ：30 mL ：28.4 mL; 反应温度 65℃; 反应压力常压; 搅拌转速视反应器的大小、形状和桨叶形式而定, 调节转速使气泡最大化。

(2)　采用此法生产饲料级磷酸氢钙, 可将 $P_2O_5$ 的回收率提高到 87% 左右, 产品中的磷氟比达到 230 以上, 氟的去除率可达到 98% 以上, 产品质量达到 HG2636－2000 标准要求。

经过系统认真的实验和研究, 已经全面掌握了盐酸法清洁浸取磷矿生产磷酸氢钙的优化工艺条件, 可为大规模工业化生产提供可靠的技术支持。

[参考文献]

[1]　郭玉川. 盐酸法饲料级磷酸氢钙生产的新工艺[J]. 磷肥与复肥, 2001, 16(4): 42－43.
[2]　谭　莉. 湿法磷酸生产饲料级磷酸氢钙技术的探讨[J]. 磷肥与复肥, 1999, 14(1): 46－48.
[3]　郭玉川, 吴传炎, 杨建一. 湿法磷酸制作饲料级磷酸氢钙新工艺[J]. 河北科技大学学报, 2001, 22(2): 65－70.
[4]　HG2636－2000, 饲料级磷酸氢钙[S].
[5]　陈学玺. 一步中和法制饲料磷酸氢钙[J]. 无机盐工业, 1999, 31(4): 33.
[6]　陈学玺. 磷矿在盐酸中的溶解动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 2000, 16(4): 389.
[7]　吴绍情, 等. 湿法磷酸脱氟方法的研究及饲料级磷酸氢钙的制造[J]. 无机盐工业, 2001, 33(1): 33－34.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net