

过滤技术在溶剂萃取法净化湿法磷酸中的应用探讨

何光伟, 刘长豹, 汤三洲, 钱成洋

(新洋丰农业科技股份有限公司 养分资源高效利用湖北省工程研究中心, 湖北 荆门 448000)

[摘要] 综述溶剂萃取法净化湿法磷酸技术和过滤技术。分析溶剂萃取法净化湿法磷酸过程中预处理、萃取净化、后处理3工序中过滤过程的特性, 并提出相应的过滤技术和设备选用建议。

[关键词] 过滤技术; 磷酸净化; 溶剂萃取法; 设备选用

[中图分类号] TQ126.3⁵ [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2024) 09-0034-04

Application of filtration technology in solvent extraction purification of wet-process phosphoric acid

HE Guangwei, LIU Changbao, TANG Sanzhou, QIAN Chengyang

(Hubei Provincial Engineering Research Center of Efficient Utilization of Nutrient Resources, Xinyangfeng Agricultural Technology Co., Ltd., Jingmen 448000, China)

Abstract: The solvent extraction method for purifying wet-process phosphoric acid and filtration technology is reviewed. The characteristics of the filtration process in the pretreatment, extraction purification and post-treatment steps of the solvent extraction method for purifying wet-process phosphoric acid are analyzed; The corresponding filtration technology and equipment selection suggestions are proposed.

Key words: filtration technology; purification of phosphoric acid; solvent extraction method; equipment selection

1 溶剂萃取法净化湿法磷酸技术简介

湿法磷酸净化技术有溶剂萃取法、溶剂沉淀法、化学沉淀法、结晶法、膜分离法、离子交换法等, 其中溶剂萃取法使用最广泛^[1-4]。目前国内已工业化的湿法磷酸净化技术主要有瓮福(集团)有限责任公司的溶剂萃取法净化湿法磷酸技术、四川大学和中化重庆涪陵化工有限公司合作开发的湿法磷酸净化技术和华中师范大学湿法磷酸精制技术, 均属于溶剂萃取法^[5]。溶剂萃取法是基于磷酸可溶于有机溶剂而其他杂质不被萃出, 从而实现湿法磷酸的净化, 一般包括预处理、萃取净化、后处理3个工序, 工艺流程如图1所示。

从溶剂萃取法净化湿法磷酸工艺流程可以看出, 在预处理、萃取净化、后处理3个工序中都应用到了过滤技术。过滤不仅关系到净化磷酸产品的收率和质量, 还关系到生产的稳定性和经济性, 因此非常有必要根据各工序工艺特点对其过滤技术的选用进行探讨。

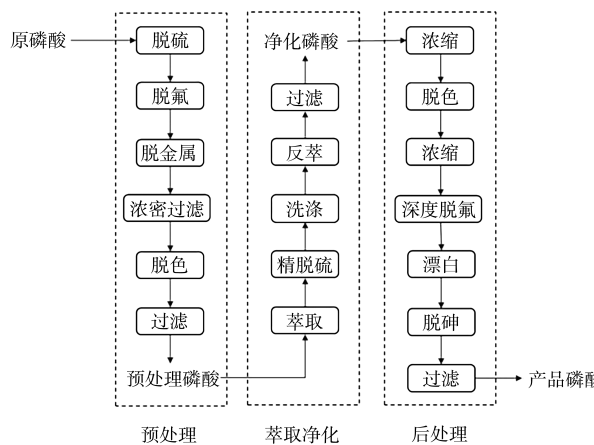


图1 溶剂萃取法净化湿法磷酸工艺流程

Fig. 1 Purification process of wet-process phosphoric acid by solvent extraction method

[收稿日期] 2024-01-16

[作者简介] 何光伟(1985-),男,湖北广水人,工程师,注册安全工程师,长期从事精细磷化工生产技术研究。

E-mail: beiyang2007@sina.com

[基金项目] 荆门市2023年度“JD”技术攻关工程项目

2 过滤技术简介

过滤是悬浮液通过可透性介质截留固体颗粒实现固液分离的过程。根据过滤精度，过滤可分为三大类^[6]：第一类称为粗过滤，过滤介质主要采用滤布或滤网，此类过滤技术对粒径大于10 μm的微粒有很高的过滤效率，但对粒径10 μm以下的微粒的过滤效率不高，容易穿滤；第二类为精密过滤，过滤介质主要采用陶瓷类、金属类与高分子类微孔滤芯等滤材，对粒径0.1~10.0 μm的微粒有很高的过滤效率，可用于滤饼过滤和澄清过滤；第三类为超精密过滤，绝大多数的膜过滤（如微滤与超滤）均属于超精密过滤，其中微滤膜过滤精度为0.02~10.00 μm，超滤膜过滤精度为0.001~0.020 μm，适用于固含量极少的澄清过滤。

目前工业上应用到的过滤设备有真空过滤机、压滤机、离心机、精密过滤机、膜过滤设备等，其适用范围如表1所示^[6]。选择过滤设备应综合考虑生产能力、滤浆特性、过滤精度、操作性和经济性等因素。由于离心机装配复杂，维修不便，投资及能耗较高，且高黏性的继沉淀盐极易堵塞离心转动部件^[7]，因此在磷化工中应用较少，目前应用的过滤设备主要有带式真空过滤机、板框压滤机、精密过滤机等。

表1 过滤设备的适用范围

Table 1 Applicable scope of filtration equipment

过滤设备	过滤分类	适用范围
真空过滤机	粗过滤	适用于 $w(\text{固})5\% \sim 70\%$ 且沉降性好的滤浆的过滤
压滤机	粗过滤	适用于广泛的滤浆,尤其是难过滤和液相黏度很高的滤浆的过滤
离心机	粗过滤、精密过滤	过滤离心机适用于 $w(\text{固})5\% \sim 80\%$ 的滤浆、粒径大于10 μm微粒的过滤;沉降过滤机适用于固含量较低的滤浆、粒径0.5~10.0 μm微粒的过滤
精密过滤机	精密过滤	适用于粒径0.1~10.0 μm微粒的过滤
微滤设备	精密过滤、超精密过滤	适用于粒径0.02~10.00 μm微粒的过滤
超滤设备	超精密过滤	适用于粒径0.001~0.020 μm微粒和大分子溶质的过滤

3 过滤技术在溶剂萃取法净化湿法磷酸中的应用

3.1 预处理工序中的过滤技术

由于萃取剂对阳离子的净化效果好，对阴离子的净化效果差，且原磷酸中的有机质积累后会导致萃取剂“变质”，因此往往要先脱除阴离子和脱色，即预处理。如图1所示，一般预处理工序的工艺过程如下：澄清后的浓缩原磷酸先与磷矿浆、碳酸钙、碳酸钡等脱硫剂反应，生成磷石膏、硫酸钡等

不溶物，从而实现原磷酸脱硫；再与硅藻土、氢氧化钠、碳酸钠等脱氟剂反应，生成氟硅酸钠沉淀，从而实现磷酸脱氟；再与硫化钠反应，生成砷、铅的不溶物，从而实现脱金属；脱硫、脱氟和脱金属后的混合料浆在添加沉降剂后进行浓密，浓密底流去过滤以回收其中的磷酸，过滤磷酸和浓密清磷酸去脱色；添加粉状活性炭进行脱色，过滤后得到预处理磷酸。

此工序包括浓密底流过滤、脱色料浆过滤2个过滤过程。

对于浓密底流过滤过程，磷石膏、氟硅酸钠等不溶物本身颗粒粒径较大（磷石膏平均粒径约60 μm、氟硅酸钠平均粒径约55 μm），浓密过程中在沉降剂的作用下会吸附继沉淀盐、砷不溶物等微粒而形成颗粒较大的絮团，经浓密后 $w(\text{固})$ 可达30%~40%，而且脱氟中使用的未完全反应的硅藻土还可起到助滤剂的作用，因此浓密底流易于过滤。考虑到要尽量降低磷损失、提高磷收率，需对过滤后的滤饼进行充分洗涤，因此此处优选真空带式过滤机，并选用耐酸性较好的聚酯类（涤纶）滤布，对进料箱、真空盒等过流部件材质要选用耐高温磷酸腐蚀的904L。在使用中需注意：（1）要控制好脱硫、脱氟和脱金属工艺指标，确保不生成大量细晶不溶物。（2）要添加足量的沉降剂，确保絮凝沉降效果。（3）要控制好滤布洗涤再生水的流量、压力和温度，确保再生效果。一般来说，较高的水温有利于滤布的洗涤与再生，但过高的水温会加速滤布的老化，还会促使氟硅酸盐水解生成硅胶而堵塞滤布。

对于脱色料浆过滤过程，粉状活性炭平均粒径约25 μm^[8]，最细仅1~2 μm。若要将粒径1~2 μm的粉状活性炭完全滤住，则需选用精密过滤机。选用滤布进行过滤，过滤前期一些细小微粒会穿滤，经反复循环复滤，形成一定厚度的滤饼后，其过滤精度会提高至能过滤微米级微粒。因此，从经济性出发，此处可选用板框压滤机，选用滤布的过滤精度高于上述真空带式过滤机，此时不仅能过滤掉粉状活性炭，还能过滤掉浓密清磷酸和真空带式过滤机过滤磷酸中夹带的细微颗粒，为萃取净化提供合格的预处理磷酸。另外，此处磷酸会析出继沉淀盐等不溶物，这些继沉淀盐黏性大，若选用精密过滤机则会导致其过滤元件堵塞严重、再生困难，而滤布的再生却容易得多。选用的板框压滤机还应带洗涤功能，以洗涤回收滤饼中的磷酸，最好选用明流

式,以便及时发现穿滤问题。在使用中需注意:(1)密切监控过滤液的澄清度,过滤前期要复滤至过滤液澄清或者采用预敷层过滤技术,发现穿滤后要及时停机检查;(2)控制好进料温度,因滤板一般为苯乙烯类热塑性弹性体加增强聚丙烯,温度不能超过其使用温度;(3)定期对滤布进行酸洗或碱洗再生。

3.2 萃取净化工序中的过滤技术

如图1所示,一般萃取净化工序的工艺过程如下:预处理磷酸和萃取剂在萃取槽或萃取塔内接触萃取并分相,磷酸从水相萃入有机相,大量杂质留在水相成为萃余酸,萃余酸去生产农业级磷酸一铵,含不溶物的萃取分相底流液过滤后返回萃取工序;使用碳酸钡溶液与有机相磷酸夹带的硫酸根反应,反应后进行分相、沉降,含硫酸钡的沉降底流液经过滤后返回萃取,即精脱硫;使用反萃磷酸与精脱硫后的有机相在洗涤塔内接触洗涤,除去其中夹带的离子,反萃磷酸洗涤后成为洗涤磷酸,洗涤磷酸经过滤后去生产工业级磷酸一铵;使用脱磷盐水与洗涤后的有机相接触反萃,磷酸从有机相进入水相成为反萃磷酸,反萃磷酸经过滤后得到净化磷酸,萃取剂部分返回萃取工序循环使用,部分去萃取剂再生工序;使用氢氧化钠溶液和粉状活性炭对萃取剂进行再生,除去其中夹带的微量磷酸和富集的有机质,过滤、分相后返回萃取使用。

此工序包括萃取分相底流液过滤,精脱硫分相底流液过滤,反萃磷酸、洗涤磷酸过滤和萃取剂再生过滤4个过滤过程。

对于萃取分相底流液过滤,随着萃取过程的进行,磷酸中析出的磷石膏、氟硅酸盐、继沉淀盐等会逐渐积累,这些不溶物会导致萃取分相困难、萃取剂损耗大、萃取率降低等问题,因此需及时对其进行过滤除去。参考对脱色料浆过滤过程的分析,此处选用过滤精度较高的板框压滤机,优选隔膜式,以压榨回收滤饼中的磷酸,选用暗流式出料,以降低萃取剂的挥发损失。

对于精脱硫分相底流液过滤,也应优选过滤精度较高的隔膜式板框压滤机,选用暗流式出料。

对于反萃磷酸、洗涤磷酸过滤,精脱硫后会有极少量硫酸钡微粒进入有机相而最终进入反萃磷酸,由于硫酸钡微粒非常细小,粒径 $<0.6\ \mu\text{m}$ 的微粒占比超过60%,且反萃磷酸、洗涤磷酸已很纯净,因此可以选择精密过滤机或者膜过滤设备。考虑到反萃磷酸温度和浓度、反萃磷酸内溶解有微量萃取

剂和产量质量要求,所选设备材质应为2205、904L或钢衬四氟,滤芯、过滤膜等过滤元件应能耐稀磷酸和萃取剂。但是,膜过滤设备运行费用较高,从经济性出发,此处优选精密过滤机,其过滤精度能满足将硫酸钡微粒完全除去的要求。在使用中需注意:(1)控制好精脱硫工艺指标,确保大量硫酸钡微粒能在精脱硫分相、沉降后过滤除去;(2)在任何工况下,要确保过滤元件承受的最大压差不高于设计值且不能突变,避免过滤元件受损;(3)停机后要及时反吹再生或定时化学再生,长时间停机要用脱盐水浸泡,防止过滤元件干涸、堵塞。

对于萃取剂再生过滤,参考对脱色料浆过滤过程的分析,此处选用过滤精度较高的板框压滤机,优选隔膜式和暗流式出料。

3.3 后处理工序中的过滤技术

后处理的目的是将净化磷酸浓缩到一定浓度并进一步脱氟、脱色,以达到成品磷酸的质量要求,当生产食品级磷酸时还需进行深度脱砷。一般后处理工序的工艺过程如下:先初步浓缩,再使用装填颗粒活性炭的脱色塔进行脱色,吸附其中的有机质、微粒等,如夹带的微量萃取剂,过滤后得到脱色磷酸;再浓缩脱色磷酸,然后使用蒸汽汽提或空气汽提进行深度脱氟;再使用过氧化氢氧化磷酸中的有机质进行漂白脱色;最后使用硫化钠或五硫化二磷进行深度脱砷,过滤砷渣后得到成品磷酸。

此工序包括脱色磷酸过滤、脱砷砷渣过滤两个过滤过程。

对于脱色磷酸过滤,随着脱色的运行,会有少量颗粒活性炭被粉碎产生细炭微粉,如不将其过滤除去则会影响产品的质量。参考对脱色料浆过滤过程的分析,考虑到脱色磷酸的温度和浓度,此处选用精密过滤机,所选设备材质应为904L或钢衬四氟,滤芯应能耐浓磷酸。

对于脱砷砷渣过滤,由于脱砷反应后产生的砷渣呈不规整的胶状物悬浮于浓磷酸中,其粒径分布广,固含量低,加之浓磷酸黏度高,过滤难度很大。孙一平^[9]认为采用预敷层转鼓真空过滤能满足生产食品级磷酸时深度脱砷砷渣的过滤要求。预敷层滤料可以改善脱砷砷渣的过滤性能,因此,笔者认为此处选用预敷层精密过滤机或许能实现此目的。

3.4 膜技术的应用情况

膜技术作为一种新型分离技术,具有节能、高效、易于操作等特点,已应用在水处理、海水净化等领域,并逐步推广到净化湿法磷酸中。符义

忠等^[10]开展了使用超滤膜对脱除砷、铅后的磷酸($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 42%~48%)进行过滤的试验,结果显示经超滤膜过滤后,固相物明显降低, $w(\text{F})$ 、MER值均有不同程度的降低。季家友等^[11]对预处理磷酸进行一次超滤、两次纳滤,并对两级膜深度处理后的磷酸进行浓缩、脱砷,再使用0.04 μm 碳化硅陶瓷膜进行过滤,成功制取了食品级磷酸。郑秀军^[12]在萃取净化工序和后处理工序之间引入超滤、纳滤,并建设了一套膜分离中试装置,试验证明膜分离装置对 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的去除率超过90%,磷酸中 P_2O_5 含量略有降低,且对有机质有较好的去除效果。牛司江等^[13]使用超滤膜过滤浓缩磷酸(已脱除重金属离子),结果显示超滤膜过滤技术对其中微细晶体(含氟络合物的胶状固体)具有很好的适应性和良好的操作性。

4 结语

在介绍溶剂萃取法净化湿法磷酸技术和过滤技术的基础上,通过分析预处理、萃取净化、后处理3个工序中过滤过程的特性,探讨并提出了相应的过滤技术和设备选用建议:

预处理工序浓密底液过滤选用真空带式过滤机,脱色料浆过滤选用板框压滤机。

萃取净化工序萃取分相底液过滤、精脱硫分相底液过滤、萃取剂再生过滤选用板框压滤机,反萃磷酸、洗涤磷酸过滤选用精密过滤机或膜过滤设备。

后处理工序脱色磷酸过滤选用精密过滤机。对后处理脱砷砷渣过滤,笔者认为选用预敷层精密过滤机或许能满足生产食品级磷酸时深度脱砷砷渣的过滤要求。

[参考文献]

- [1] 钟本和,陈亮,李军,等.溶剂萃取法净化湿法磷酸国内近况[J].硫磷设计与粉体工程,2006(6):1-6.
ZHONG B H, CHEN L, LI J, et al. Current Status of Purifying Wet-process Phosphoric Acid by Solvent Extraction Method in China [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2006(6):1-6.
- [2] 叶楷,李沪萍,罗康碧,等.湿法磷酸净化脱氟、硫、砷的研究进展[J].化工科技,2017,25(4):59-64.
YE K, LI H P, LUO K B, et al. Removal of fluorine, sulfur and arsenic from wet-process phosphoric acid [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2017, 25(4):59-64.
- [3] 齐亚兵,张思敬.湿法磷酸净化技术研究新进展及应用现状[J].应用化工,2022,51(9):2798-2804.
QI Y B, ZHANG S J. New research progress and present application situation of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(9):2798-2804.
- [4] 閻松柏,徐金桥,李志刚.湿法磷酸净化新技术的开发与应用[J].化肥设计,2013,51(6):48-51.
XIA S B, XU J Q, LI Z G. Development and Application for New Technology of Phosphoric Acid Purification with Wet Method [J]. Chemical Fertilizer Design, 2013, 51(6):48-51.
- [5] 田文航,张才华,陈元辉,等.溶剂萃取法湿法磷酸净化技术应用现状[J].磷肥与复肥,2019,34(3):24-26.
TIAN W H, ZHANG C H, CHEN Y H, et al. Application status of purification technology of WPA by solvent extraction method [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(3):24-26.
- [6] 中国石化集团上海工程有限公司.化工工艺设计手册:上册[M].4版.北京:化学工业出版社,2009.
Sinopec Shanghai Engineering Co., Ltd. Chemical Process Design Manual: First Volume [M]. 4th. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [7] 朱飞武,吴有丽,项双龙.湿法浓磷酸自动反洗表面过滤净化技术研究及应用[J].磷肥与复肥,2017,32(11):26-28.
ZHU F W, WU Y L, XIANG S L. Study and application of automatic backwashing surface filtration & purification technology for concentrated WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2017, 32(11):26-28.
- [8] 许强,刘钟海.湿法磷酸净化中液固分离过程的实验研究[J].应用化工,2011,40(9):1505-1507.
XU Q, LIU Z H. Study on liquid-solid separation processes in the purification of wet-process phosphoric acid [J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(9):1505-1507.
- [9] 孙一平.浅谈食品级磷酸脱砷后处理装置的设计[J].化工设计,1997(4):14-18.
SUN Y P. Design of Post Treatment Plant of Food Grade Phosphoric Acid Dearsenic [J]. Chemical Engineering Design, 1997(4):14-18.
- [10] 符义忠,许磊,姜威,等.采用超滤膜过滤净化磷酸试验探索[J].磷肥与复肥,2023,38(3):23-24.
FU Y Z, XU L, JIANG W, et al. Exploration on filtration of purified phosphoric acid by ultrafiltration membrane [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(3):23-24.
- [11] 季家友,张贺贺,马航,等.湿法磷酸深度净化工艺的研究[J].武汉工程大学学报,2022,44(5):504-508.
JI J Y, ZHANG H H, MA H, et al. Advanced Purification Process of Wet-Process Phosphoric Acid [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2022, 44(5):504-508.
- [12] 郑秀军.膜分离技术在磷酸净化中的应用[J].磷肥与复肥,2020,35(3):22-24.
ZHENG X J. Application of membrane separation technology in WPA purification [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(3):22-24.
- [13] 牛司江,周云刚,洪朝育.超滤膜过滤技术在饲料级磷酸净化中的应用[J].磷肥与复肥,2018,33(8):28-29.
NIU S J, ZHOU Y G, HONG C Y. Application of ultrafiltration membrane filtration technology in feed grade phosphoric acid purification [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018, 33(8):28-29.