

用于磷酸铵生产的湿法磷酸脱除铁、铝、镁杂质研究

厉 华

(云南天安化工有限公司, 云南 安宁 650309)

[摘要] 针对湿法磷酸中铁(Fe)、铝(Al)、镁(Mg)杂质含量升高导致磷酸铵生产过程中料浆流动性差、产品质量下降的问题,提出了一种组合工艺(自然沉降-板框压滤-分级萃取)脱除湿法磷酸中金属杂质的方法。通过试验,研究了板框压滤预处理对不同磷酸品质的固相物及金属杂质的脱除效果,并系统探讨了萃取工艺中相比、搅拌转速、温度和停留时间对金属离子脱除效率的影响。结果表明:在相比为5:1、搅拌转速为60 r/min、温度为58℃、停留时间为3.5 h时,一级萃取可使Fe、Al、Mg平均脱除率分别达到55.08%、20.09%和5.32%,MER值下降>0.03;经三级萃取后MER值累计下降>0.08,显著优化了磷酸品质。该工艺流程简单、环境友好,所得磷酸可满足优等品磷酸铵的生产需求。

[关键词] 湿法磷酸;金属杂质脱除;MER值

[中图分类号] TQ126.3'5

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-4566(2025)09-0043-05

Research on removing Fe, Al, Mg impurities from wet-process phosphoric acid for ammonium phosphate production

LI Hua

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

Abstract: In response to the problem of poor slurry flowability and decreased product quality caused by the increased impurity content of iron (Fe), aluminum (Al) and magnesium (Mg) in wet-process phosphoric acid, a combined process (natural settling-plate frame pressure filtration-graded extraction) is proposed to remove metal impurities from wet-process phosphoric acid. The removal efficiency of solid and metal impurities in different qualities of phosphoric acid by plate frame pressure filtration pretreatment is studied through experiments, and the effects of phase ratio, stirring speed, temperature and residence time on the removal efficiency of metal impurities in the extraction process are systematically explored. The results show that with the conditions of phase ratio of 5:1, stirring speed of 60 r/min, temperature of 58 °C, and residence time of 3.5 h, the first stage extraction can achieve an average removal rate of 55.08%, 20.09% and 5.32% for Fe, Al and Mg, respectively, and a decrease > 0.03 in MER value; After three-stage extraction, the cumulative MER value is decreased by larger than 0.08, significantly optimizing the quality of phosphoric acid. This process is simple and environmentally friendly, and the phosphoric acid product can meet the production needs of high-quality ammonium phosphate.

Key words: wet-process phosphoric acid; removal of metal impurities; MER value

0 引言

目前,国内不同规格与养分的磷酸铵生产基本都是以湿法磷酸为原料。湿法磷酸主要由硫酸与磷矿反应制得。随着磷矿开采的深入,磷矿品位不断下降,磷矿中各种可溶性杂质被带入磷酸,磷酸中Fe、Al、Mg金属杂质含量升高, MER值偏大,对磷酸铵生产工况及产品的质量造成较大影响。

磷酸中Fe、Al、Mg金属杂质含量高,主要影

响磷酸铵产品的氮含量、水溶磷含量、颗粒强度及产品外观质量。磷酸中Fe、Al、Mg金属杂质含量升高,会造成磷酸与液氨发生中和反应过程中生成含铁、铝的凝胶及含镁离子的晶体复合物。磷酸铵料浆中的含铁化合物呈絮凝网状结构及不溶性微小晶体;含铝化合物会促进料浆中具有网状结构的凝

[收稿日期] 2025-01-16; **[修回日期]** 2025-05-15

[作者简介] 厉 华(1978-),男,云南富源人,工程师,技术员,从事精细磷化工生产工作。

胶形成；镁离子在中和反应过程中生成比较细微的不溶性复合物晶体，悬浮于磷酸铵料浆表面。这些含金属离子的化合物在搅拌机的动力作用下与磷酸铵料浆均匀混合，极大降低了磷酸铵料浆的流动性，还导致磷酸铵料浆黏度不断增加，易造成晶体絮凝、料浆固化，这就使磷酸铵料浆在造粒过程中成粒效果差，颗粒强度下降^[1]。

磷酸中Fe、Al、Mg金属杂质在氨化中和反应时，生成的各种不溶性金属盐类化合物，以养分空白物料的形式填充于磷酸铵产品中，导致磷酸铵产品中的氮含量和水溶性磷含量降低；同时，磷酸中Fe、Al、Mg金属杂质在氨化过程中生成的化合物，增大了磷酸铵料浆黏度，对料浆输送以及磷酸铵自成粒、涂布成粒都造成较大影响，导致磷酸铵颗粒的成粒效果差、粒子表面不光滑，进而导致磷酸铵产品的内在质量及外观品质受到影响。

基于磷酸中MER值 ($w(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$) 偏高对磷酸铵生产所带来的负面影响，脱除磷酸中Fe、Al、Mg金属杂质的技术相继出现，主要包括自然沉降法、化学沉淀法、物理沉降法、萃取法、过滤法、膜分离法、离子交换法等^[2-3]。笔者应用组合法工艺脱除磷酸中Fe、Al、Mg金属阳离子，具体为自然沉降、过滤、萃取相结合的方法，使磷酸中MER值有效降低，达到能够满足优等品磷酸铵的生产用酸要求^[4-7]。

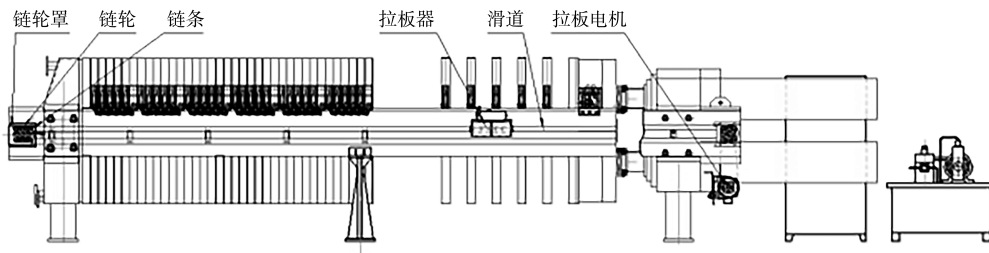


图1 板框压滤机结构

Fig. 1 Structure of the plate and frame filter press

试验时启动板框压滤机，使其在保压状态下处于过滤模式运行，每种原料磷酸取5个样，通过离心泵带压送入板框压滤机进行过滤，实现渣、酸分离。从板框压滤机出酸管流出的清液采用10 kg的塑料桶储存备用；板框之间的滤渣累积后形成滤饼，当滤饼达到一定厚度时，开启板框压滤机卸料程序，松开滤板，滤饼即可卸除。

由板框压滤机过滤后的预处理酸平均指标见表2。

由表1、表2中各种规格磷酸对应的指标数

1 试验原料与仪器

试验采用3种不同品质自然沉降后的磷酸为原料，具体指标见表1；辅料为TOP、P₂O₄萃取剂、溶剂油（轻质白油）。

表1 3种不同规格原料磷酸指标

Table 1 Indicators of three different specifications of phosphoric acid

磷酸样品	$w(\text{固})/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	MER值
1#	2.19	22.35	0.87	0.93	1.33	0.14
2#	3.89	38.89	1.40	1.44	1.88	0.12
3#	0.49	26.16	0.95	1.71	2.21	0.19

使用的主要仪器有：离心泵，1000型板框压滤机（200 Pa下滤布透气率为1~2 L/m²），JJ-1/200 W型电动搅拌机，HH-601型超级恒温水浴锅，秒表，电子天平，烧杯，量筒，分液漏斗，10 kg塑料桶，温度计。

2 磷酸板框压滤预处理

利用板框压滤机预处理磷酸的原理主要是：在密闭的滤室中，通过离心泵将磷酸输送进板框，在一定的压力作用下，清澈的磷酸液体通过滤布从板框两侧的酸管线排出，而固体颗粒（即滤渣）则被拦截在两块板框之间的滤布上，达到使浑浊的磷酸液固分离的目的。

板框压滤机的结构如图1所示。

据，可以计算出各种规格酸中对应金属杂质的脱除率，如表3所示。

表2 预处理后3种不同规格磷酸指标

Table 2 Indicators of three different specifications of phosphoric acid after pretreatment

磷酸样品	$w(\text{固})/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	MER值
1#	1.10	22.38	0.87	0.93	1.29	0.14
2#	0.16	40.01	1.39	1.15	1.65	0.10
3#	0.29	26.15	0.95	1.71	2.21	0.19

表3 3种不同规格磷酸杂质的脱除率

Table 3 Removal rates of impurities in three different specifications of phosphoric acid

磷酸样品	固相物 脱除率/%	Fe ₂ O ₃ 脱除率/%	Al ₂ O ₃ 脱除率/%	MgO 脱除率/%
1#	49.77	0	0	3.01
2#	95.89	1.40	20.14	12.23
3#	40.82	0	0	0

由表3中数据可知,板框压滤机对 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为22.35%、26.16%的原料磷酸中的铁、铝、镁脱除基本没有效果,只能使磷酸中的固含量降低40%~50%;对 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为38.89%、 $w(\text{固})$ 为4.0%左右的原料磷酸固相物脱除效果显著,脱除率为95.89%,而且对磷酸中铁、铝、镁也具有一定脱除效果,脱除率分别为1.4%、20.14%、12.23%,MER值下降了0.02。

在湿法磷酸生产中,溶解于磷酸中的铁、铝、镁金属杂质在磷酸中主要以酸式盐的形式存在,包括: $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{FeHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}[\text{Al}(\text{HPO}_4)_2]$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[8-9]。

在pH较低的酸性环境中,这些金属复盐有较大的溶解度。 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为40.01%、 $w(\text{固})$ 为4.0%的原料磷酸由于固含量高,固体悬浮物晶体颗粒大,在过板框压滤机时固液分离效果好,含铁、铝、镁的复盐化合物部分随固相物被拦截在滤渣当中;而对于固含量和pH低,悬浮物晶体颗粒小的磷酸,板框压滤机对含铁、铝、镁复盐的化合物拦截效果差,并且这些化合物在磷酸中溶解度相对较大,板框压滤机对该种磷酸中的铁、铝、镁金属杂质几乎无脱除效果^[9]。

3 萃取试验

量取250 mL预处理后磷酸样品,称量后放入2 000 mL的烧杯中;再加入一定量的萃取剂(TOP与 P_2O_4 按体积比1:1混合)及溶剂油(轻质白油),萃取剂与溶剂油按体积比1:1加入;把烧杯放置于恒温水浴锅里加热,同时于烧杯正中央插入搅拌器,调整搅拌器高度使其离底部高度合适,调整频率后进行搅拌;萃取一定时间后,停止搅拌,将溶液转移至分液漏斗中,使其静置分相,记录分相时间;然后对脂相和酸相进行分离,将分离后的萃取剂进行洗涤、再生后循环使用,对酸相中的铁、铝、镁及 P_2O_5 、固相物含量进行分析检测。 P_2O_5 、固相物含量的分析检验使用重量法,铁、铝、镁含

量的分析检验使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法^[10]。

3.1 萃取体系中相比对磷酸中铁、铝、镁脱除率的影响

在搅拌转速为60 r/min、反应温度为60 ℃、萃取停留时间为3.5 h的条件下,测试相比(脂相与酸相的体积比)对磷酸中铁、铝、镁脱除率的影响,试验结果见表4。

表4 不同相比条件下磷酸中铁、铝、镁的脱除率

Table 4 Removal rates of iron, aluminum and magnesium in phosphoric acid under different phase ratio

相比	固相物 脱除率/%	Fe ₂ O ₃ 脱除率/%	Al ₂ O ₃ 脱除率/%	MgO 脱除率/%
3:1	5.10	46.98	17.98	4.86
4:1	5.08	52.34	18.89	4.99
5:1	5.12	55.51	20.14	5.23
6:1	5.09	56.11	20.58	5.38
7:1	5.08	56.41	20.72	5.56

由表4可知,随着相比增大,磷酸中铁、铝、镁金属杂质的脱除率也逐渐增加,但相比大于5:1后,金属杂质脱除率增加减缓,逐渐趋于稳定,相比为5:1时的分散相酸相与连续相脂相(萃取剂与溶剂油的混合物)接触面积最大,达到最佳传质效果,磷酸中铁、铝、镁的脱除率平均值达到55.51%、20.14%、5.23%。因此,萃取体系达到最佳脱除效果的相比为5:1,即萃取剂与磷酸体积比为5:1。

3.2 萃取体系中搅拌转速对磷酸中铁、铝、镁脱除率的影响

在萃取相比为5:1、反应温度为60 ℃、萃取停留时间为3.5 h的试验条件下,测试搅拌机的搅拌转速对磷酸中铁、铝、镁脱除率的影响,试验结果见表5。

表5 不同转速条件下磷酸中铁、铝、镁的脱除率

Table 5 Removal rates of iron, aluminum and magnesium in phosphoric acid under different stirring speed

转速/ (r·min ⁻¹)	固相物 脱除率/%	Fe ₂ O ₃ 脱除率/%	Al ₂ O ₃ 脱除率/%	MgO 脱除率/%
50	5.00	48.99	16.47	4.35
55	5.02	51.86	18.32	4.89
60	5.12	55.51	20.14	5.23
65	5.10	55.51	20.15	5.21
70	5.08	55.48	20.12	5.18

由表5可知,随着搅拌机转速增大,磷酸中铁、铝、镁的脱除率先升高后降低,当搅拌转速为60 r/min时,磷酸中铁、铝、镁金属杂质的脱除效

果最佳；搅拌机转速继续增加后，磷酸中铁、铝、镁金属杂质的脱除率趋于稳定，甚至开始下降。这是由于搅拌机的转速过高，连续相被分散，减小了离子间的传质过程，萃取效率下降，而且转速太高会造成夹带，导致脱除效率加速下降。综合考虑生产成本与铁、铝、镁的脱除率，萃取体系的搅拌转速控制为60 r/min^[11]。

3.3 萃取体系反应温度对磷酸中铁、铝、镁脱除率的影响

在萃取相比为5:1、搅拌转速为60 r/min、萃取停留时间为3.5 h的萃取条件下，测试萃取系统反应温度对铁、铝、镁脱除率的影响，结果见表6。

表6 不同反应温度条件下磷酸中铁、铝、镁的脱除率

Table 6 Removal rates of iron, aluminum and magnesium in phosphoric acid under different reaction temperature

温度/ ℃	固相物 脱除率/%	Fe ₂ O ₃ 脱除率/%	Al ₂ O ₃ 脱除率/%	MgO 脱除率/%
45	5.01	50.38	18.47	4.95
50	4.99	52.81	19.32	5.01
55	5.13	54.95	20.00	5.15
60	5.12	55.51	20.14	5.23
65	5.11	55.55	20.17	5.28

由表6可知，随着反应温度上升，磷酸中铁、铝、镁的脱除率先快速升高后趋于平稳，当萃取体系温度升高至55℃以上时，萃取剂挥发量逐渐增大，鉴于能耗、环境保护、金属杂质脱除率各方面的综合考虑，确定最佳萃取体系温度为55~58℃^[11]。

3.4 萃取体系停留时间对磷酸中铁、铝、镁脱除率的影响

在萃取相比为5:1、搅拌转速为60 r/min、萃取体系温度为58℃的条件下，测试萃取体系停留时间对铁、铝、镁脱除率的影响，结果见表7。

表7 不同停留时间条件下磷酸中铁、铝、镁的脱除率

Table 7 Removal rates of iron, aluminum and magnesium in phosphoric acid under different residence time

停留时间/h	固相物 脱除率/%	Fe ₂ O ₃ 脱除率/%	Al ₂ O ₃ 脱除率/%	MgO 脱除率/%
2.0	5.05	44.46	17.70	3.95
2.5	5.04	47.78	18.45	4.23
3.0	5.00	52.65	19.30	5.00
3.5	5.12	55.51	20.14	5.23
4.0	5.10	56.05	20.63	5.56

由表7可知，随着萃取体系停留时间延长，磷酸中铁、铝、镁的脱除率呈上升趋势。基于设备尺寸、机泵功率、管道尺寸方面综合因素考虑，确定

萃取体系的每级最佳停留时间为3.5 h。

3.5 试验验证

为了更好地验证试验数据的准确性，避免在试验过程中出现不确定因素造成误差，再次进行了验证试验。在萃取相比为5:1、搅拌转速为60 r/min、萃取体系温度为58℃、萃取体系停留时间为3.5 h的条件下，对预处理后的3种磷酸各抽取一组进行了3次萃取试验，结果见表8。

表8 最佳条件下磷酸中铁、铝、镁的脱除率

Table 8 Removal rates of iron, aluminum and magnesium in phosphoric acid under optimum conditions

项目	Fe ₂ O ₃ 脱除率/%	Al ₂ O ₃ 脱除率/%	MgO脱除率/%
1#	54.70	19.76	5.16
2#	55.63	20.38	5.55
3#	54.90	20.13	5.26
平均	55.08	20.09	5.32

由表8可以看出，3组试验的磷酸中铁、铝、镁的平均脱除率分别为55.08%、20.09%、5.32%，对应的MER值下降>0.03。

又对一级萃取后的磷酸进行了二级萃取试验，结果二级萃取后的磷酸MER值下降>0.06；再对二级萃取后的磷酸进行三级萃取试验，三级萃取后的磷酸MER值下降>0.08，指标较为理想，达到磷酸铵优等品用酸要求。

4 脱除磷酸中铁铝镁的工艺优势

采用传统法脱除磷酸中铁、铝、镁等金属杂质过程中，如TBP溶剂萃取与离子交换除杂工艺工序多、工艺流程长，设备复杂、投资大。而笔者介绍的“过滤-萃取”短流程工艺，具有投资小、见效快的特点，其具体优势体现如下。

4.1 工艺流程短

该工艺只需将磷酸通过板框压滤机进行压滤，清酸用泵输送进入萃取系统，与阳离子萃取剂进行逆流萃取，萃取后的磷酸及萃取剂从萃取槽中部排入萃取分相槽，在分相槽分相后从底部取出的磷酸即为产品酸，顶部溢流的萃取剂还原、再生后可循环使用。

若是多级萃取，同样方法将磷酸与萃取剂进行逆流萃取，在最后一级的萃取分相槽取出磷酸，对第一级萃取分相槽顶部溢流的酯相进行还原、再生后循环使用。

该工艺流程对比TBP体系脱除磷酸中杂质的方法来说，减少了预处理、精脱、沉降、预洗涤、洗涤单元，无需萃取剂回收系统，投产即可达标，能快速启动获得所需产品磷酸。

4.2 投资成本低

由于该工艺流程短,设备少且都是简单设备,无需核心关键设备,整体投资成本显著低于传统溶剂萃取或离子交换工艺。

该工艺无需混合沉降槽、树脂交换柱、精密过滤器、萃取塔、振动筛板、溶剂回收系统的蒸馏塔等复杂贵重设备。而且该工艺配套要求低,厂房占地面积小,公用工程等投资都不大。

该工艺没有高压大功能电器设备,对电的使用无特殊要求,且运行后对水、电、气、蒸汽的使用相对较少,运行成本低。

4.3 环境友好

该工艺全流程所使用的原辅料无剧毒化学品,生产过程中不产生废水、废渣,板框压滤所得的酸渣再浆后可作为磷肥系统生产低养分化肥的原料使用,不存在工业废弃物排放,对环境安全友好。

5 结论

自然沉降后过滤对于高固含量、高pH的磷酸固液分离效果好,对磷酸中铁、镁、铝也有一定的去除效果;对于低固含量、低pH的磷酸,板框压滤对铁、铝、镁杂质几乎无脱除效果。

自然沉降后经板框压滤的磷酸,再进行分级萃取,采用该组合工艺脱除磷酸中铁、铝、镁金属杂质的试验,在相比为5:1、搅拌机搅拌转速为60 r/min、反应温度为58℃、每级萃取时间为3.5 h的萃取工艺条件下,一级萃取磷酸中铁的脱除率可达55.08%,铝的脱除率可达20.09%,镁的脱除率可达5.32%,MER值下降>0.03;再对一级萃取后的磷酸进行二级萃取,MER值下降>0.06;对二级萃取后的磷酸进行三级萃取MER值下降>0.08,达到磷酸铵优等品用酸要求。

该工艺对磷酸中的铁、铝、镁脱除效果较为理想,工艺流程短,操作简单,对环境友好,投资小,见效快。在实际工业化生产中可根据原料磷酸中铁、铝、镁金属杂质的指标,以及磷酸铵生产用酸指标选择合适的萃取级数,有效脱除磷酸中铁、铝、镁金属杂质。

[参考文献]

[1] 张雯雯.磷酸中铁铝镁杂质对磷酸二铵(DAP)生产的影响[D].

昆明:昆明理工大学,2014.

ZHANG W W. The influence of iron, aluminum, and magnesium impurities in phosphate on the production of diammonium phosphate (DAP) [J]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.

[2] 杨帆,胡方峰,陈金芳.十二烷基苯磺酸乳化液膜法净化湿法磷酸除镁[J].云南化工,2008,35(1):24-29.

YANG F, HU F F, CHEN J F. Removal of Magnesium from Wet-Process Phosphoric Acid by Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Emulsion Liquid Membrane Technique [J]. Yunnan Chemical Technology, 2008, 35(1):24-29.

[3] 高枫,郭瓦力,王祝敏,等.乳状液膜法去除湿法磷酸中Mg(II)的研究[J].当代化工,2005,34(2):121-123.

GAO F, GUO W L, WANG Z M, et al. Study of Removing Magnesium from Wet-Process Phosphoric Acid by Emulsion Liquid Membrane Technique Using Bis (2-ethylhexyl) Phosphate Acid as Carrier [J]. Contemporary Chemical Industry, 2005, 34 (2):121-123.

[4] 姚玉英,黄凤廉.化工原理:下册[J].天津:天津大学出版社,2001.

[5] 张允湘,钟本和,罗洪波.湿法磷酸的净化方法评述 [J].磷酸盐工业,2001(2):21-25.

ZHANG Y X, ZHONG B H, LUO H B. Review of Purification Methods for Wet Process Phosphoric Acid [J]. Phosphate Industry, 2001(2):21-25.

[6] 徐光宪.萃取化学原理[M].上海:上海科学技术出版社,1984.

[7] 钟本和,方为茂,李军,等.发展湿法磷酸净化技术做强我国磷酸盐工业[J].化工矿物与加工,2008(6):30-33.

ZHONG B H, FANG W M, LI J, et al. Wet phosphoric acid purification technology development for China's strong industrial phosphate [J]. Industrial Minerals & Processing, 2008(6):30-33.

[8] 吴佩芝.湿法磷酸[M].北京:化学工业出版社,1987:83-104.

[9] 张俊,黄伟九.湿法磷酸脱除金属离子净化研究[J].昆明理工大学学报,1998,23(6):57-61.

ZHANG J, HUANG W J. Study on the Removal of Metal Ion From Wet-Process Phosphoric Acid [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 1998, 23(6):57-61.

[10] 熊祥祖,王威,李志保,等.离子交换树脂脱除湿法磷酸中金属杂质的研究[J].武汉工程大学学报,2009,31(7):26-29.

XIONG X Z, WANG W, LI Z B, et al. Research on the removal of metal impurities from Wet-Process Phosphoric Acid with duolite [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(7):26-29.

[11] 廉培超,孟文杰,汤德元.离子交换技术净化湿法磷酸中的镁离子[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2008,37(1):36-39.

LIAN P C, MENG W J, TANG D Y. Removing Magnesium in Wet-Process Phosphoric Acid Solution by Ion Exchange Technique [J]. Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 37(1):36-39.