

# 湿法磷酸净化副产萃余酸制饲料级磷酸氢钙工艺研究

卢群, 赵定, 林泽梅

(瓮福(集团)有限责任公司 瓮福化工公司, 贵州 福泉 550501)

**[摘要]** 采用溶剂萃取法净化湿法磷酸时的副产物萃余酸含有大量的五氧化二磷, 大多用于生产肥料, 针对萃余酸多元化梯级利用问题, 提出利用萃余酸制备饲料级磷酸氢钙的工艺路线。先将萃余酸进行预处理, 再经脱氟工序使萃余酸杂质离子富集在白肥中, 使得上清液满足生产饲料级磷酸氢钙的要求。采用石灰乳对脱氟后的含磷液进行中和, 可制得符合GB 22549—2017《饲料添加剂 磷酸氢钙》I型要求的产品, 萃余酸中 $P_2O_5$ 回收率达到81.21%。

**[关键词]** 湿法磷酸; 萃余酸; 饲料级磷酸氢钙; 脱氟

**[中图分类号]** TQ126.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 10-0018-03

## Research on production process of feed grade dicalcium phosphate with by-product residual acid from WPA purification

LU Qun, ZHAO Ding, LIN Zemei

(Wengfu Chemical Company, Wengfu (Group) Co., Ltd., Fuquan 550501, China)

**Abstract:** The by-product residual acid from WPA purification contains a large amount of phosphorus pentoxide, which is mostly used in fertilizer production. In response to the diversified cascade utilization of residual acid, a process route for preparing feed grade dicalcium phosphate using residual acid is proposed. Firstly, the residual acid is pretreated, and then subjected to a defluorination process to enrich the impurity ions in the white fertilizer, making the supernatant meet the requirements for producing feed grade dicalcium phosphate. By using lime milk to neutralize the phosphorus containing solution after defluorination, a product that meets the requirements of type I in GB 22549—2017 “Feed additive—Dicalcium phosphate” can be produced. The recovery rate of  $P_2O_5$  in the extracted acid reaches 81.21%.

**Key words:** wet-process phosphoric acid (WPA); residual acid; feed grade dicalcium phosphate; defluorination

### 0 引言

萃余酸是采用溶剂萃取法生产净化磷酸过程中不可避免产生的副产物。萃余酸品质稍低于普通磷酸,  $w(P_2O_5)$  达到45%以上, 但其含有大量 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等杂质<sup>[1]</sup>, 一般不能直接作为其他含磷产品的生产原料。目前, 国内对萃余酸的利用大部分是将其与湿法磷酸混合生产磷铵、重过磷酸钙等产品<sup>[2]</sup>。因此, 对萃余酸进行多元化利用, 实现磷酸生产过程中资源的最大化利用成为亟须解决的问题。

饲料级磷酸氢钙( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ , DCP)是富含磷、钙营养元素的家禽、家畜饲料添加剂, 其磷钙质量比与动物骨骼中的磷钙比最为接近, 并且可以全部溶于动物胃酸中进而被消化吸收。目前我国饲料级磷酸氢钙主要由湿法磷酸采用多级中和法生产<sup>[3]</sup>, 虽技术比较成熟, 但磷利用率较低, 生产成

本较高; 为了进一步降低生产成本, 当前也有一些含磷废物制备DCP的工艺<sup>[4-8]</sup>。鲜有以萃余酸为原料生产DCP的报道, 虽公开有利用湿法净化磷酸副产物制备饲料级磷酸氢钙的方法<sup>[9-10]</sup>, 但详细、具体的工艺研究较少。因此, 笔者提出了一种萃余酸制备DCP的工艺路线, 所制得的产品满足GB 22549—2017<sup>[11]</sup>的要求, 符合萃余酸多元化梯级利用技术开发策略, 对解决萃余酸与肥料的平衡生产具有现实意义。

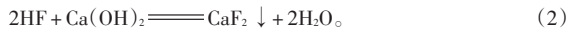
### 1 萃余酸制备DCP工艺简介

萃余酸制备DCP生产过程主要包括萃余酸预处理工序、脱氟工序、中和工序。萃余酸预处理工序中, 来自中和工序的母液循环至原料萃余酸中, 将

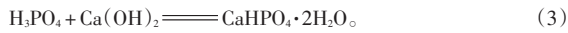
**[收稿日期]** 2024-05-21

**[作者简介]** 卢群(1992-), 女, 贵州瓮安人, 工程师, 主要从事磷酸盐等技术创新工作。E-mail:1098952576@qq.com

萃余酸进行预处理稀释，以回收利用母液中磷，减少磷损失及废水处理成本。脱氟工序主要通过加入钙浆处理氟等杂质，生成氟化钙、磷酸钙沉淀析出。其主要化学反应如下：



根据钙浆加入量调节反应pH，在确保 $m(\text{P}_2\text{O}_5)/m(\text{F}) \geq 230$ 的同时保持溶液磷含量较高。中和工序中采用品质较高的石灰乳与脱氟液进行反应，反应结束后进行过滤，滤饼经干燥得到饲料级磷酸氢钙，在保证产品质量的同时，通过调控pH提高磷收率。其主要化学反应如下：



萃余酸制备DCP工艺流程见图1。

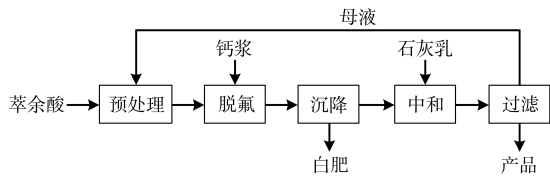


图1 萃余酸制备DCP工艺流程

Fig. 1 Process flow for preparing DCP from residual acid

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料、试剂

实验原料萃余酸来自瓮福（集团）有限责任公司瓮福化工公司，其组成见表1。

表1 萃余酸化学组成

Table 1 Chemical composition of residual acid %

$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{F})$	$w(\text{SO}_4^{2-})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$
45.69	0.9	1.02	0.22	2.57	2.05

实验试剂：石灰（工业级， $w(\text{CaO}_{\text{有效}}) \geq 88\%$ ， $w(\text{F}) \leq 0.020\ 0\%$ ）；工艺水来自现场。

钙浆，称取一定质量的石灰、碳酸钙、氯化钙中一种或两种与水配制成质量分数为10%~20%的浆液；石灰乳，称取一定质量的石灰与水配制成CaO质量分数为10%~15%的乳液。

### 2.2 实验方法

称取一定质量的萃余酸，第一次加入水进行预处理，配制成含一定量 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的稀酸溶液，采用恒温磁力搅拌水浴锅控制反应温度为40~50℃，待温度恒定后开启搅拌，加入钙浆调至指定pH；然后将脱氟料浆沉降分离，清液加入石灰乳中和至指定pH后，采用循环水式真空泵过滤，滤饼置于80℃恒温烘箱中干燥后进行样品成分及粒径分析，母液循环使用对萃余酸进行预处理。

## 3 结果与讨论

### 3.1 pH对预处理后萃余酸脱氟的影响

采用钙浆控制脱氟反应pH，考察反应终点pH对清液磷含量、氟含量及磷氟质量比的影响，结果如图2、图3所示。由图2可知，溶液中磷、氟含量都随着pH的升高而降低，因为在脱氟过程中氟、磷与钙离子结合形成氟化钙及磷酸钙盐等沉淀析出，根据溶度积原理，氟化钙的溶度积较小，优先参与反应，使得溶液中氟含量下降幅度更大。由图3可知，当pH达到2.7时，溶液磷氟质量比大于230，达到生产饲料级磷酸氢钙的要求；当pH达到2.9时，磷氟质量比达到376；随着pH升高，磷氟质量比升高，但磷酸钙盐沉淀量增多，从而导致溶液中磷含量损失增加。因此，在磷氟质量比满足需求的前提下，脱氟工序终点pH可控制在2.7~3.1。

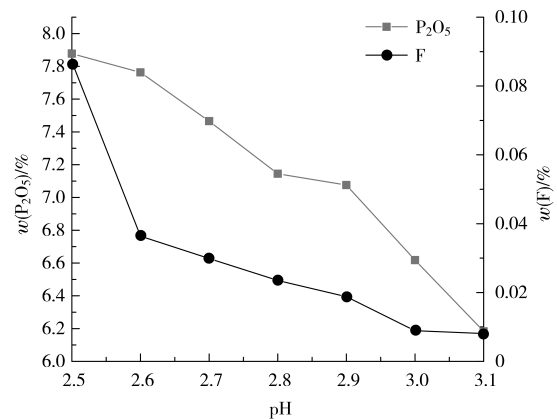


图2 pH对溶液中磷含量、氟含量的影响

Fig. 2 The effect of pH on the phosphorus and fluorine content in the solution

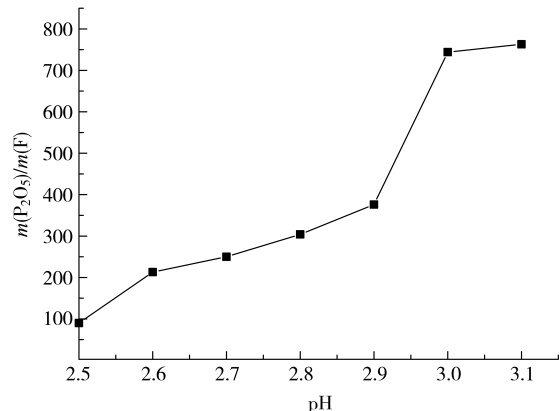


图3 pH对溶液中磷氟质量比的影响

Fig. 3 The effect of pH on the phosphorus fluoride ratio in the solution

### 3.2 白肥成分

萃余酸脱氟工序预处理过程中产生的物质经过滤后烘干得到白肥，其主要杂质分析数据如表2所

示。由表2可知，白肥中杂质含量较高，萃余酸中的铁、镁、铝及氟等杂质基本从白肥富集析出，但同时也造成原料中磷元素的损失，所生产的白肥指标满足HG/T 3275—1999《肥料级磷酸氢钙》优等品标准。

表2 白肥指标分析结果

Table 2 Indicators analysis results of white fertilizer

项目	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%	w(F)/%	w(CaO)/%	pH
优等品 <sup>①</sup>	≥25	未要求	未要求	≥3
副产白肥	42.76	3.76	40.62	3.4
项目	w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%	w(MgO)/%	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%	w(H <sub>2</sub> O)/%
优等品 <sup>①</sup>	未要求	未要求	未要求	≤10
副产白肥	0.16	1.40	2.78	9.52

注：①HG/T 3275—1999优等品指标。

### 3.3 中和反应终点pH的影响

将脱氟后的料浆进行沉降分离，得到满足DCP生产需求的m(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/m(F)≥230的滤液，加入石灰乳进行中和反应，通过加入不同量的石灰乳来改变反应体系pH，待反应完全后进行固液分离，母液循环至萃余酸预处理部分，滤饼置入80℃烘箱中烘干。中和反应终点pH对DCP产品质量、母液磷含量的影响见表3。

表3 中和反应终点pH对DCP质量、母液磷含量的影响

Table 3 Effects of pH on DCP quality and phosphorus content in mother liquor

pH	DCP产品质量			母液
	w(P)/%	w(Ca)/%	w(F)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%
5.6	18.21	20.08	1 229	0.163 3
5.8	18.08	21.79	1 350	0.158 0
6.0	17.96	21.93	1 023	0.126 6
6.2	17.37	22.01	1 255	0.120 8
6.4	16.52	23.23	1 313	0.099 7

由表3可知，随着中和反应终点pH上升，所制得DCP产品磷含量略有降低，钙含量升高，中和母液中磷含量降低，说明随着石灰乳加入量增加，反应滤液中磷的沉淀率增加，磷收率增加。但由于石灰加入量增大，部分石灰乳被磷酸氢钙薄膜包裹而未参与反应，导致产品磷含量明显降低，钙含量增加，因此，为制得合格的DCP产品及保持较高的磷回收率，中和反应终点pH宜控制在5.6~6.2。

取中和反应终点pH为5.8时所制得的产品进行成分分析，结果如表4所示。由表4可知，所得DCP产品满足GB 22549—2017《饲料添加剂 磷酸氢钙》I型要求。使用百特激光粒度分布仪对产品进行粒度分析，结果见图4。由图4微分分布曲线可知，产品的主峰在88 μm附近，粒度分布区

表4 DCP产品成分分析结果及标准要求

Table 4 DCP product composition and standard requirements

项目	w(P)/%	w(Ca)/%	w(F)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w(As)/(mg·kg <sup>-1</sup> )
标准要求 <sup>①</sup>	≥16.5	≥20	≤1 800	≤20
产品	18.08	21.79	1 350	18
项目	w(Pb)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w(Cr)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w(Cd)/(mg·kg <sup>-1</sup> )	w(游离水)/%
标准要求 <sup>①</sup>	≤30	≤30	≤10	≤4
产品	1	7	1	1.06

注：①GB 22549—2017 I型指标要求。

比较宽；由累积曲线可得出中位粒径达到47.62 μm。

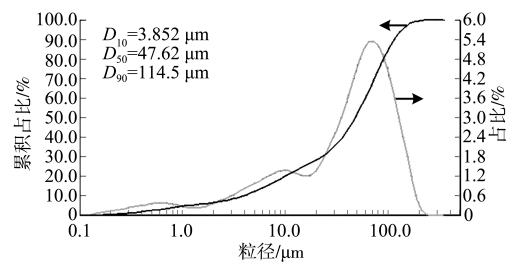


图4 DCP产品粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of DCP products

萃余酸经过中和母液循环处理后脱氟、中和得到的产品P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>收率为81.21%，中和母液P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>质量分数为0.1%左右，氟质量分数为0.001 0%，含量极低。

### 3.4 中和母液循环回用

中和工序母液中含有部分磷(w(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)为0.1%)，现有的工艺均是输送至下一环节进行水处理，直接丢弃造成磷资源的损失。为了减少中和母液工序磷损失，将中和工序母液全部循环至萃余酸预处理工序后进入脱氟工序，从而回收该部分磷资源，同时中间过程不再补水，不仅减少了预处理工序工艺水的消耗，还降低了生产成本。采取中和母液循环方式使整个工艺的磷收率提升了12.76%，具有一定可行性和经济价值。

## 4 结论

(1) 针对萃余酸多元化梯级利用问题，提出萃余酸制备饲料级磷酸氢钙的工艺路线，通过实验确定了脱氟工序终点pH控制区间为2.7~3.1。

(2) 采用中和母液对萃余酸预处理，实现母液全部循环利用，萃余酸中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>收率达到81.21%。

(3) 中和工序终点pH宜控制在5.6~6.2，产品指标满足GB 22549—2017《饲料添加剂 磷酸氢钙》I型要求。

(下转54页)