

◆磷及关联产业技术创新◆

净化湿法磷酸副产萃余酸脱镁技术研究现状

石通杉^{1,2}, 杨俊^{1,2}, 刘旭^{1,2}, 谢娟^{1,2}

(1. 中低品位磷矿及其共生资源高效利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550014;
2. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 贵阳 550001)

[摘要] 随着净化湿法磷酸装置扩产扩能, 副产物萃余酸产生量也在逐年增加, 但萃余酸因成分复杂、倍半氧化物含量高, 难以被高效利用, 尤其杂质中的镁离子更是限制了其利用方向。分析萃余酸的组成及镁离子杂质对其利用的影响。对比分析化学沉淀法、pH调节法、膜分离净化法脱镁的应用及优劣势, 并针对萃余酸脱镁提出建议。

[关键词] 萃余酸净化; 脱镁; 对比分析; 建议

[中图分类号] TQ126.3*5 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2024) 10-0021-04

Research status of technology for removing magnesium from residual acid after purification of wet-process phosphoric acid

SHI Tongshan^{1,2}, YANG Jun^{1,2}, LIU Xu^{1,2}, XIE Juan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Efficient Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang 550014, China; 2. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550001, China)

Abstract: With the expansion of production and capacity of purified wet-process phosphoric acid plant, the amount of by-product residual acid is also increasing year by year. However, the residual acid is difficult to efficiently utilize due to its complex composition and high content of sesquioxides, especially the magnesium ions limit its utilization direction. The composition of residual acid and the impact of magnesium ion on its utilization are analyzed. The application, advantages and disadvantages of chemical precipitation method, pH adjustment method and membrane separation purification method for magnesium removal are compared and analyzed, and rational suggestions are proposed for magnesium removal from residual acid.

Key words: purification of residual acid; magnesium removal; comparative analysis; suggestion

20世纪80年代至今, 国内众多专家学者、企业不断对湿法磷酸的净化方法和工艺流程进行研究, 现已探索出溶剂萃取法、溶剂沉淀法、化学沉淀法、结晶法、电渗析法、离子交换法、物理吸附法等净化湿法磷酸的方法, 溶剂萃取法因能耗低、污染小、磷收率高, 已被广泛应用于净化湿法磷酸工业生产中。但在生产成本和萃取技术的限制下, 目前 P_2O_5 的萃取率仅为50%~70%, 即有30%~50%的 P_2O_5 还残留在副产物萃余酸中^[1]。磷化工企业为了减少磷资源浪费, 经过反复研究试验, 目前萃余酸主要被应用于生产磷酸铵类肥料产品和饲料级磷化工产品, 如肥料级磷酸一铵(MAP)、肥料级磷酸二铵(DAP)和饲料级磷酸氢钙等^[2], 但生产中添加过多的萃余酸会严重影响产品质量及设备成本投入, 萃余酸的消纳量依旧较低。因此, 如何高效利用萃余酸仍然是亟待解决的问题。

1 萃余酸组分及对应用的影响

湿法磷酸经萃取净化后, 大部分杂质(包括各种离子(阴离子、阳离子)杂质及非溶解性杂质等)富集到萃余酸中, 主要杂质成分及化学成分分析结果如表1、表2所示。由于目前湿法磷酸萃取率较低, 导致约45%的 P_2O_5 残留在了萃余酸中, 而镁、铝、铁在萃余酸中的含量又相对较高, 很难将萃余酸直接应用到其他生产中^[3]。在磷酸盐产品生产过程中, 磷酸MER值($w(MgO + Fe_2O_3 + Al_2O_3)/w(P_2O_5)$)已成为衡量其质量的重要指标^[4]。在磷酸萃取净化过程中, 磷酸会与铁、镁、铝等离子结合形成磷酸盐, 影响MER值。其中, 镁离子最为

[收稿日期] 2024-05-22

[作者简介] 石通杉(1995-), 男, 贵州平塘人, 工程师, 主要从事精细化工方向研究。E-mail: 634493586@qq.com

[基金项目] 贵州省科技计划项目(黔科合中引地[2023]004)

突出，萃余酸中的镁离子质量分数为2.5%~3.0%，相对较高，而镁的存在会严重降低磷酸中第一氢离子的浓度，使磷酸反应活性下降，酸的密度和黏度增加，使得加工性能恶化。以萃余酸为原料生产产品存在问题见表3。如表3所示，萃余酸中镁含量增加会使磷铵料浆黏度变大，从而造成料浆在搅拌、传输过程中发生结疤、堵塞的可能性增大，需定期清理设备，且过多的镁离子还会使产品生产过程中的水分控制难度增大；同时磷酸镁盐在磷酸溶液中溶解度很大，在磷酸盐生产过程中，镁还会进入产品影响氮磷比，降低产品质量^[5]。磷化工行业迫切需要对萃余酸中的镁进行脱除，提升萃余酸纯净度，从而提高以萃余酸为原料得到的产品质量的稳定性，以及增加产品多样性，最终解决萃余酸消纳量低的问题。以下将介绍几种较为常见的萃余酸脱镁方法，并结合生产实际，对比分析各方法的优劣势。

表1 萃余酸主要杂质成分^[3]

Table 1 Main components of impurities in residual acid

溶解性离子杂质		非溶解性杂质	
阳离子	阴离子	晶体	胶体
铁、铝、镁、钙、钠、钾、铅、砷等	氯、硫酸根、氟、氟硅酸根等	未分解的磷矿和脉石、硫酸盐、氟化物及氟硅酸盐等	SiO ₂ ·H ₂ O、铁的酸性磷酸盐、钠的酸性磷酸盐等

表2 萃余酸主要化学成分

Table 2 Main chemical constituents of residual acid %

项目	w(P ₂ O ₅)	w(Mg)	w(Fe)	w(Al)	w(Ca)	w(Na)	w(F)	w(SO ₄ ²⁻)
萃余酸1#	49.57	3.09	5.96	1.38	0.32	0.53	0.79	0.87
萃余酸2#	46.99	2.69	5.45	1.05	0.14	0.32	0.67	0.65

表3 以萃余酸为原料生产产品存在问题

Table 3 The existing problems in producing product with residual acid as raw material

生产产品	存在问题
萃余酸生产肥料级磷酸一铵	磷铵料浆黏度变大，设备构件结疤；产品氮磷比偏低；产品水分控制难度大 ^[6]
萃余酸生产肥料级磷酸二铵	物料黏度增大，管道、喷头容易堵塞；产品水分超标，总养分不足，枸溶性磷偏高 ^[7]
萃余酸+湿法磷酸生产肥料级磷酸二铵	萃余酸消耗量小，需要大量的湿法磷酸才能满足产品指标 ^[8]
萃余酸生产重过磷酸钙	产品水分高，产量低 ^[9]

2 萃余酸脱镁技术

2.1 沉淀法净化脱镁

杜怀明等^[10]利用氟硅酸与萃余酸中的Mg²⁺形成难溶的氟硅酸盐沉淀物，经固液分离来净化萃余

酸，在最佳反应条件下净化后的萃余酸可用于生产优等品DAP；吴邦文等^[11]以浓硫酸为沉淀剂，连续均匀加入萃余酸中进行脱镁，在浓硫酸与萃余酸质量比为1.2、反应温度为55℃、反应时间为2h的最佳工艺条件下，萃余酸中90%以上的Mg²⁺能被脱除掉；吴惠芳等^[12]以萃余酸为原料，采用复盐沉淀法进行净化后制备磷酸二氢钠，其中的净化剂为三聚氰胺，净化后得到的磷酸二氢钠中镁质量分数仅为0.13%。除单一的脱镁沉淀剂外，相关研究还采用了复配式沉淀剂脱镁，如汤德元等^[13]将乙醇、异丙醇按一定比例混匀后加入萃余酸中脱镁，镁的去除率最高达83.6%，同时磷收率最高为82.8%，之所以选用乙醇、异丙醇，是因为乙醇分离铁、铝效果好，而异丙醇分离镁效果好；汤德元等^[14]公开了一种净化萃余酸的方法，先将醇类试剂与萃余酸混合搅拌10min，再按n(F)/n(Mg)为5.4~6.0添加氟硅酸继续反应30min左右，从而达到净化萃余酸的目的，萃余酸中的镁离子质量分数可从2.8%降至0.5%；李文飞等^[15]将2-壬基萘磺酸、磺化煤油、磷酸按体积分数40%、55%、5%混合后作为脱镁剂对萃余酸进行脱镁，萃余酸中的镁离子质量分数可从2.33%降低到0.8%；刘兵兵等^[16]发明了一种降低萃余酸中金属离子的方法，主要是将氨水与含氟化合物的混合物加入萃余酸中搅拌，在一定温度、时间条件下反应，反应结束后过滤，得到净化后的萃余酸，经该方法处理得到的萃余酸中镁离子去除率可达20%~49%。

2.2 pH调节法净化脱镁

萃余酸的酸性较强，一般pH≤1.2，使得金属阳离子难以形成沉淀析出。pH调节法净化脱镁是利用金属阳离子在不同pH条件下产生沉淀的难易程度不同，多数阳离子在pH较高时才更容易形成沉淀。陈遵逵等^[17]以溶剂萃取法净化湿法磷酸所得的萃余酸为原料，采用二次中和法制备工业级磷酸一铵，即将氨气与萃余酸进行中和反应，萃余酸中的Mg²⁺随着pH上升逐渐转化为磷酸铵镁沉淀，最终可将稀释后萃余酸中w(MgO)从2.305%降至0.2678%。张一敏等^[18]公开了一种基于磷酸萃余酸的磷酸二铵制备方法，其以尿素作为酸度调节剂，加入稀释后的萃余酸中调节pH至6~7，然后固液分离达到净化萃余酸的目的，镁去除率达到了90%以上。

2.3 膜分离净化脱镁

黄春梅等^[19]采用扩散渗析法净化萃余酸，并

以 DD-A-8 型离子交换膜对萃余酸中的金属离子进行拦截。结果表明：在最佳工艺条件下，萃余酸经膜净化后 P_2O_5 回收率 $>40\%$ ， Mg^{2+} 截留率 $>99\%$ ，该法得到的净化萃余酸中镁、铁、铝含量均极低。纪镁铃等^[20]公开了一种基于离子交换膜的湿法磷酸萃余酸净化工艺，通过离子交换膜的选择透过性实现磷酸和杂质金属离子的分离，过程中不添加其他任何化学试剂，只改变萃余酸和接收液的流向、流速，依靠浓度差进行酸和杂质分离，最终 Mg^{2+} 去除率可达 96% 。也有研究提出了一种湿法磷酸萃余酸净化用离子交换膜装置，该装置主要由磷酸萃余酸桶、磷酸分离膜组件、第一出水管、残酸桶、纯水桶、第二出水管和回收酸桶等组成，通过磷酸分离膜组件将萃余酸中的磷酸与其他磷酸盐和杂质分离，回收的磷酸浓度高，生产成本较低，同时减轻了环境污染^[21]。季家友等^[22]针对萃余酸中有机溶剂及固相物的净化工艺进行了研究，第一步先利用反应釜汽提初步降低萃余酸中有机溶剂、固相物含量，后通过陶瓷膜亲水憎油的优势及其过滤孔径小的截留效应实现有机相和悬浮物的进一步脱除。在纳滤条件下，萃余酸中 Mg^{2+} 去除率可达 90% ，该工艺只涉及物理分离，无二次污染。

2.4 常见萃余酸脱镁技术对比分析

萃余酸成分较为复杂，在不考虑工艺流程、投资成本等前提条件下，采用不同方法达到的脱镁效果大相径庭，表4列出了几种常见的萃余酸脱镁技术优劣势，同时重点对比分析了化学沉淀法、pH调节法及膜分离法脱镁的缺点。

表4 萃余酸脱镁技术优劣势对比

Table 4 Comparison of advantages and disadvantages of removing magnesium from residual acid

脱镁方法	优势	劣势	应用现状
化学沉淀法	简单经济,操作控制要求不高	引入新杂质,沉淀剂不易回收	已应用于工业生产
pH调节法	反应迅速,工艺流程简单	离子选择性较弱,料浆难过滤,净化酸磷损失高	主要应用于制肥过程
膜分离法	镁去除率高,适应性强,无二次污染,投资成本低	膜易被污染、堵塞,清理成本高,膜的稳定性、耐热性有限	目前应用较少
离子交换法	操作简单、便捷,残渣稳定,无二次污染	运行成本高,再生剂消耗量大	尚处实验室研究阶段

(1) 化学沉淀法容易引入其他新杂质，造成二次污染，且在脱镁剂回收方面的研究较少，运行成

本难以把控；溶剂沉淀法脱镁，即以醇类等作为脱镁剂，虽可通过蒸馏方式回收沉淀剂，但风险较大，在回收过程中存在泄漏、爆炸的风险。

(2) 对于通过调节 pH 净化萃余酸的工艺，常采用中和剂氨气来净化萃余酸，除杂效果虽好，但仍存在以下 3 个问题：①在除杂过程中会生成大量的胶状沉淀物，导致最终的除杂料浆难以过滤；②在一般情况下，会有 $25\% \sim 30\%$ 的磷损失；③采用氨气相比氨水除杂效果更好，但在操作过程中难以避免氨气从反应器逸出，导致操作环境较差或者对设备的密封性等要求会更加严格。

(3) 采用膜分离净化萃余酸脱镁，虽不会造成二次污染，操作安全风险较小，且金属离子去除率高，但萃余酸黏度较大、固含量较高、不溶物杂质颗粒较细，在除杂过程中容易造成膜堵塞。相对其他方法，膜分离净化处理量有限且设备维护成本相对较高，目前难以实现大规模的工业化应用。

3 总结与展望

(1) 萃余酸中的镁含量相对较高，是限制萃余酸利用的重要因素之一。萃余酸成分复杂，单一的提纯方法难以达到好的净化效果，除了开发新的脱镁技术，还可研究多种技术融合的脱镁工艺，分段脱除杂质，实现萃余酸的深度净化，拓宽萃余酸的消纳途径，缓解净化湿法磷酸的生产压力。

(2) 探索新的净化工艺或寻找效果更好的萃取剂，从源头上减少萃余酸的产生量，可降低后期萃余酸的处理成本。

(3) 改造现有设备或开发新型设备，针对萃余酸的特性配置有效的硬件设施，从而改善萃余酸在生产过程中产生的结疤、结块现象，解决管道堵塞、设备负荷高等问题，这对推动磷复肥产业向绿色化发展具有重要意义。

[参考文献]

- [1] 陶隆海,王永杰,段家堂,等.湿法磷酸副产渣酸和萃余酸研究进展与展望[J].无机盐工业,2024,56(3):12-18,79.
TAO L H, WANG Y J, DUAN J T, et al. Research progress and prospects of by-product slag acid and residual acid in wet process phosphoric acid[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(3): 12-18, 79.
- [2] 杜怀明,罗容珍,刘兴勇,等.萃余酸净化利用的现状与展望[J].四川理工学院学报(自然科学版),2011,24(1):94-97.
DU H M, LUO R Z, LIU X Y, et al. Current Status and Prospects of Purification and Utilization of Residual Acid [J]. Journal of Sichuan University of Technology (Natural Science Edition), 2011, 24(1): 94-97.

- [3] 韦昌桃,王娟娟,赵彤.精制磷酸副产萃余酸的应用现状及建议[J].云南化工,2023,50(3):8-13.
WEI C T, WANG Z J, ZHAO T. Application status and suggestions of residual acid from refined phosphoric acid by-products [J]. Yunnan Chemical Technology, 2023, 50 (3) : 8-13.
- [4] 何春云.磷酸MER值对磷酸二铵产品质量影响研究[J].磷肥与复肥,2021,36(8):15-16.
HE C Y. Study on the influence of phosphate MER value on the quality of diammonium phosphate products [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2021, 36(8):15-16.
- [5] 沈海龙,张灿,何宾宾,等.磷酸中MER值对磷酸氢钙反应过程的影响与研究[J].山东化工,2024,53(2):21-23.
SHEN H L, ZHANG C, HE B B, et al. The Influence and Study of MER Value in Phosphoric Acid on the Reaction Process of Calcium Hydrogen Phosphate [J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(2):21-23.
- [6] 胡曾毅,陈清宪,覃庆海,等.应用萃余酸生产粒状MAP的实践[J].磷肥与复肥,2011,26(2):37-39.
HU Z Y, CHEN Q X, QIN Q H, et al. Practice of using residual acid to produce granular MAP [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2011, 26(2):37-39.
- [7] 舒艺周,马航,匡家灵,等.湿法磷酸萃余酸用于肥料制备的研究综述[J].磷肥与复肥,2022,37(11):19-21,24.
SHU Y Z, MA H, KUANG J L, et al. A review of research on wet process phosphoric acid extraction residual acid for fertilizer preparation [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2022, 37 (11):19-21,24.
- [8] 徐春.净化湿法磷酸的萃余酸用于DAP生产[J].磷肥与复肥,2010,25(3):37-39.
XU C. Purification of residual acid from wet process phosphoric acid for DAP production [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2010, 25(3):37-39.
- [9] 张克峰,刘春,何兵兵,等.利用萃余磷酸制取重过磷酸钙的工艺条件研究[J].无机盐工业,2015,47(7):38-41.
ZHANG K F, LIU C, HE B B, et al. Research on preparation process of tripe superphosphate from raffinate phosphoric acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(7):38-41.
- [10] 杜怀明,罗容珍,刘兴勇,等.氟硅酸化学沉淀法净化萃余酸中的镁[J].数理统计与管理,2013,32(3):391-400.
DU H M, LUO R Z, LIU X Y, et al. Purification of Magnesium in Residual Acid by Fluorosilicic Acid Chemical Precipitation Method [J]. Mathematical Statistics and Management, 2013, 32 (3):391-400.
- [11] 吴邦文,蒋世国,田仁道,等.湿法磷酸净化副产萃余酸脱镁技术研究[J].磷肥与复肥,2021,36(4):28-30.
WU B W, JIANG S G, TIAN R D, et al. Research on the technology of removing magnesium from residual acid produced by wet process phosphoric acid purification [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2021, 36(4):28-30.
- [12] 吴惠芳,周骏宏,方进.三聚氰胺复盐结晶法净化湿法磷酸萃余酸制磷酸氢二钠的研究[J].现代化工,2015,35(6):81-82.
WU H F, ZHOU J H, FANG J. Study on Purification of Wet Process Phosphoric Acid Residual Acid to Sodium Hydrogen Phosphate by Melamine Double Salt Crystallization Method [J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(6):81-82.
- [13] 汤德元,杨三可,王邵东,等.一种萃余酸的净化方法:CN101708830A[P].2011-06-01.
TANG D Y, YANG S K, WANG S D, et al. A purification method for residual acids:CN101708830A[P]. 2011-06-11.
- [14] 汤德元,杨三可,王邵东,等.一种净化萃余酸的方法:CN101704518A[P].2010-05-12.
TANG D Y, YANG S K, WANG S D, et al. A method for purifying residual acids:CN101704518A[P]. 2010-05-12.
- [15] 李文飞,郭举,田言,等.一种用于萃余磷酸脱镁的脱镁剂CN103265003A[P].2013-08-28.
LI W F, GUO J, TIAN Y, et al. A magnesium removal agent for extracting residual phosphoric acid: CN103265003A [P]. 2013-08-28.
- [16] 刘兵兵,郑光明,邹学勇,等.一种降低萃余酸中金属离子的方法:CN110482507A[P].2019-11-22.
LIU B B, ZHENG G M, ZOU X Y, et al. A method for reducing metal ions in residual acids: CN110482507A [P]. 2019-11-22.
- [17] 陈遵遼,丁一刚,龙秉文,等.萃余酸制备工业级磷酸一铵的工艺优化[J].化学与生物工程,2015,32(8):63-66.
CHEN Z K, DING Y G, LONG B W, et al. Process optimization for preparing industrial grade ammonium phosphate from residual acid [J]. Chemical and Biological Engineering, 2015, 32 (8) : 63-66.
- [18] 张一敏,刘红,黄晶,等.一种基于磷酸萃余酸的磷酸二铵的制备方法与流程:CN201910684680.6[P].2022-08-16.
ZHANG Y M, LIU H, HUANG J, et al. A preparation method of diammonium phosphate based on phosphoric acid residue acid: CN201910684680.6[P].2022-08-16.
- [19] 黄春梅,陈泽恩,张峰,等.扩散渗析法分离纯化萃余酸技术研究[J].磷肥与复肥,2020,35(5):11-14.
HUANG C M, CHEN Z E, ZHANG F, et al. Study on the technology of separation and purification of extraction residual acid by diffusion dialysis [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(5):11-14.
- [20] 纪镁铃,黄春梅,李燕玲.一种基于离子交换膜的湿法磷酸萃余酸净化工艺:CN111204725A[P].2020-05-29.
JI M L, HUANG C M, LI Y L. A wet process purification process for phosphoric acid residue based on ion exchange membrane:CN111204725A[P]. 2020-05-29.
- [21] 李燕玲,纪镁铃,黄春梅.一种湿法磷酸萃余酸净化用离子交换膜装置:CN202020402925.X[P].2020-11-27.
LI Y L, JI M L, HUANG C M. An ion exchange membrane device for purifying wet process phosphoric acid residue acid:CN 202020402925. X [P]. 2020-11-27.
- [22] 季家友,李亮,徐慢,等.一种用于萃余酸中有机溶剂及固含物的净化工艺:CN116059688A[P].2023-05-05.
JI J Y, LI L, XU M, et al. A purification process for organic solvents and solid contents in residual acids: CN 116059688A [P]. 2023-05-05.