

二水湿法磷酸提升磷收率的优化改造

周智武, 冷启辉, 肖银兵

(瓮福(集团)有限责任公司 瓮福化工公司, 贵州 福泉 550501)

[摘要] 针对二水湿法磷酸工艺中磷石膏总磷含量偏高导致的磷收率损失问题, 通过工艺优化与系统改造实现了磷石膏总磷 $\leq 0.8\%$ 的技术突破。分析了磷石膏中磷含量的影响因素, 通过粒度分析发现, 原料磷精矿细颗粒的包裹效应是非水溶磷偏高的主要成因。采用稀磷酸预混反应技术, 将矿浆反应停留时间延长40 min; 改造消化槽流体路径消除短路效应; 通过4级逆流洗涤系统优化降低磷石膏水溶磷; 助滤剂多点分布改造使细颗粒截留率增加。结合 SO_3 质量浓度精准控制和分级用水管理, 实现磷石膏 $w(\text{总磷})$ 从约1.0%降至0.70%。改造后年增产磷酸9 000 t, 创造经济效益2 070万元。

[关键词] 湿法磷酸; 磷收率; 优化改造; 经济效益

[中图分类号] TQ126.3⁺5 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 06-0050-04

Optimization and transformation of dihydrate wet-process phosphoric acid to enhance phosphorus yield

ZHOU Zhiwu, LENG Qihui, XIAO Yinbing

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

Abstract: In response to the problem of phosphorus yield loss caused by the high total phosphorus content of phosphogypsum in the dihydrate wet-phosphoric acid process, a technological breakthrough of controlling total phosphorus in phosphogypsum $\leq 0.8\%$ through process optimization and system transformation is achieved. The influencing factors of phosphorus content in phosphogypsum are analyzed, and through particle size analysis, it is found that the encapsulation effect of fine particles in raw phosphate concentrate is the main cause of the high non water soluble phosphorus content. Innovatively adopting dilute phosphoric acid pre mixing reaction technology, extending the residence time of slurry reaction by 40 minutes; Transforming the fluid path of the digestion tank to eliminate short-circuit effects; By optimizing the four stage countercurrent washing system to decrease the water-soluble phosphorus content; The multi-point distribution transformation of the filter aid has increased the fine particle retention rate. By combining precise control of SO_3 concentration and graded water management, the total phosphorus content of phosphogypsum is reduced from 1.0% to 0.7%. After the transformation, the annual production of phosphoric acid is increased by 9 000 tons, creating an economic benefit of 20.70 million RMB Yuan.

Key words: wet-process phosphoric acid; phosphorus yield; optimization and renovation; economic benefits

0 引言

磷酸是磷化工行业的基础产品, 广泛应用于磷酸盐工业和磷复肥行业当中, 需求量大。磷酸的生产方法有热法和湿法两种。热法磷酸生产工艺主要是将电热法获得的黄磷放在过量空气中燃烧制得磷酸的工艺过程, 具有生产能耗高、对环境影响严重等缺点。湿法磷酸生产工艺主要是用各种无机酸分解磷矿制得磷酸, 主要的无机酸包括硫酸、盐酸、硝酸^[1]。在湿法磷酸生产中, 随着反应过程料浆温度、磷酸浓度、硫酸用量等工

艺条件不同, 硫酸钙水合物有3种不同形态存在, 即二水物、半水物、无水物。按照生成硫酸钙结晶形态的不同, 湿法磷酸生产流程有无水物流程、半水物流程、二水物流程、半水-二水物流程和二水-半水物流程。二水法生产湿法磷酸对磷矿

[收稿日期] 2024-01-15; **[修回日期]** 2025-01-24

[作者简介] 周智武(1981-), 男, 贵州瓮安人, 高级工程师, 主要从事磷酸、磷肥、饲料级磷酸钙盐生产及相关研发管理工作。

[通信作者] 冷启辉(1983-), 男, 贵州瓮安人, 工程师, 主要从事磷酸、磷肥生产及设备管理相关工作。

的适应性强，磷矿可以湿磨，对设备的腐蚀相对较小。因此，二水湿法磷酸生产工艺是最基本的工艺，广泛运用于现有磷酸生产。

但是二水法湿法磷酸工艺对原料矿粒度要求较高，硫酸消耗量大，流程长，副产二水石膏难以利用，当磷酸进一步加工利用时必须进行浓缩，需要 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 30%的磷酸贮槽和蒸发器，能耗较高，运行成本较高。与其他方法对比发现，该过程磷酸中杂质含量较高，蒸发前后存在沉淀，生产商品磷酸需要澄清^[2]。且副产磷石膏总磷含量偏高 ($w(\text{P})$ 一般在0.8%~1.2%)，磷损失偏大。

随着“以渣定产”政策全面施行和产品化推进，瓮福集团要求从产、输、堆、取、用多端提升磷石膏品质。从2023年6月开始，瓮福集团要求滤盘磷石膏总磷质量分数按 $\leq 1.0\%$ 考核；2023年12月31日开始，要求滤盘磷石膏总磷质量分数按 $\leq 0.8\%$ 考核。滤盘磷石膏品质的提升不但有利于后续产业化应用，而且提升了磷酸装置磷收率。围绕滤盘磷石膏总磷质量分数 $\leq 0.8\%$ 的要求，对系统进行了相关梳理，并根据存在的问题提出相关改造措施。在改造实施后实现了该目标。

1 磷石膏中磷含量的影响因素分析

2020—2021年瓮福化工公司磷石膏总磷质量分数在0.90%~1.20%，具体见表1。

表1 2020—2021年磷石膏磷含量情况

Table 1 Phosphorus content of phosphogypsum in 2020—2021

项目	2020年			2021年		
	$w(\text{总磷})/\%$	$w(\text{水溶性磷})/\%$	$w(\text{非水溶性磷})/\%$	$w(\text{总磷})/\%$	$w(\text{水溶性磷})/\%$	$w(\text{非水溶性磷})/\%$
1月	1.11	0.41	0.70	1.39	0.65	0.74
2月	1.45	0.70	0.75	1.29	0.57	0.72
3月	1.15	0.41	0.74	1.46	0.67	0.79
4月	1.32	0.52	0.80	1.11	0.35	0.76
5月	1.09	0.31	0.78	0.97	0.26	0.71
6月	1.22	0.36	0.86	0.95	0.25	0.70
7月	1.07	0.24	0.83	1.01	0.35	0.66
8月	0.94	0.19	0.75	0.87	0.23	0.64
9月	1.07	0.37	0.70	0.81	0.17	0.64
10月	1.35	0.63	0.72	0.74	0.15	0.59
11月	1.34	0.69	0.65	0.84	0.26	0.58
12月	1.10	0.42	0.68	0.77	0.22	0.55
平均值	1.18	0.44	0.75	1.02	0.34	0.67

磷石膏总磷主要为水溶磷与非水溶性磷，非水溶性磷包含了共晶磷与未反应磷矿。其中水溶磷

主要受系统水平衡的影响及石膏结晶的影响。非水溶性磷主要受磷矿的粒径、杂质含量情况及反应条件的影响。如：(1)液相 SO_3 浓度的影响，酸解反应槽中料浆液相 SO_3 浓度是湿法磷酸生产中最主要的操作控制指标。它对磷矿分解、硫酸钙晶核生成、晶体的成长、晶体的外形、晶体的转化及 HPO_4^{2-} 在晶格上取代 SO_4^{2-} 均有很大影响^[3]。(2)磷酸浓度及反应温度的影响，磷酸浓度及反应温度是影响 CaSO_4 平衡系统的主要因素。当液相 SO_3 浓度一定时，平衡的条件主要决定于磷酸浓度及温度。采用二水物流程时，磷酸浓度及温度的确定首先必须保证二水物(石膏)结晶的稳定存在^[4]。(3)反应时间的影响，磷矿被硫酸与磷酸混合溶液分解的速度是非常迅速的，在湿法磷酸生产中，反应时间的实际含义是指物料在分解槽内的停留时间。对一定容积的分解槽而言，物料停留时间的变化就意味着单位时间内物料加入量的改变。缩短反应时间，每小时加入的矿粉、硫酸就将按比例增加，会使反应液相的过饱和度增大，影响石膏的结晶过程，从而无法获得粗大、易过滤的石膏结晶。由此可见，反应时间与其说是分解过程的条件，倒不如说是结晶过程的重要因素。磷矿中 P_2O_5 的转化与石膏的结晶过程是有联系的，在获得良好结晶的同时，磷矿中 P_2O_5 转化率才能提高。相反地，当石膏结晶不佳， P_2O_5 转化率偏低时，不能认为是磷矿没有充分分解，而是由于 P_2O_5 的损失增大的缘故^[3]。石膏总磷含量高不仅造成了系统磷的损失，也对石膏后期的利用造成了一定的影响。

通过系统地梳理，造成瓮福化工公司磷石膏总磷偏高的原因主要有：

(1)原料磷矿粒径过细。瓮福化工公司承担瓮福集团磷精矿外送功能，为保证磷精矿 $w(\text{H}_2\text{O})$ 低于15%的要求，把矿山输送精矿进行旋流分级后再进行脱水处理。旋流后分级的细粒径矿则作为瓮福化工公司磷酸装置的原料矿使用。原精矿及旋流分级后的细精矿粒度分析结果如表2所示。细粒径矿

表2 磷矿筛分结果

Table 2 Screening results of phosphate rock

项目	各粒径(mm)颗粒占比/%				
	>0.150	$>0.075 \sim 0.150$	$>0.048 \sim 0.075$	$>0.038 \sim 0.048$	≤ 0.038
原精矿	8.2	25.2	25.8	17.1	23.7
细精矿	2.8	15.1	20.4	26.6	35.1

在反应体系中反应剧烈，容易造成包裹现象，使得未反应磷矿增加；同时细粒径矿中的金属离子含量相对偏高，造成料浆黏度变化，使共晶磷增加。

(2) 马场坪瓮福工业园区水平衡复杂，高磷含量池水作为磷酸装置滤饼洗水，不利于水溶磷的去除。同时使用了贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司的稀硫酸，影响了系统的水平衡。

(3) 过滤系统助滤剂加药混合不均匀。输送泵不是调频泵，使得过滤系统控制不稳定，加之助滤剂仅从加料箱进口一点加入，助滤剂与料浆的分散混合不均匀使得料浆过滤效果差。

(4) 工艺控制不稳定。主要为反应过程中的滤液指标、固含量、三氧化硫等指标控制区间取值大，调整时的波动大。三氧化硫指标的操作空间范围大带来的生产波动特别大，并且考核监督不

到位。

2 优化改造内容

根据存在问题，主要从4个主要技术措施，3个管理措施进行相应的优化改造，实现了磷石膏中的总磷质量分数小于0.8%的目标，具体如下。

2.1 矿浆进行混合反应改造

瓮福化工公司使用的磷精矿主要为旋流后细粒径矿，其反应剧烈，容易造成包裹现象，造成未反应磷矿增加，为减少包裹现象的发生，采取系统内的稀磷酸与矿浆在预混器先进行混合，混合后的料浆pH值由原料的8左右降低到2以内，再进入反应系统，反应的剧烈程度减弱，可以减少矿粉被硫酸分解时的膜阻力^[4]，有利于细粒径矿的反应，减少了包裹现象的发生，从而减少了未反应磷矿存在的现象。改造后流程如图1所示。

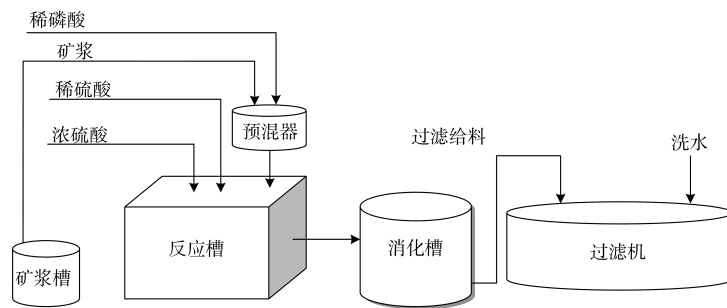


图1 磷精矿预混后制酸工艺流程

Fig. 1 Process flow of acid production after pre mixing of phosphate concentrate

2.2 增加反应停留时间

把原有消化槽A与消化槽B连通方式由溢流改变为底部联通。优化前后消化槽物料走向流程分别如图2所示。

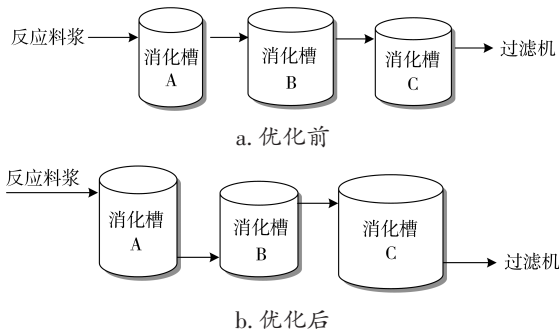


图2 优化前后消化槽物料走向

Fig. 2 Material flow in digestive tank before and after optimization

改造前：物料流程为物料进入A槽顶部，又从A顶部溢流到B槽，再从B顶部溢流到C槽，那么

A、B槽就有短路现象，没有合理的利用槽内的有效容积。

改造后：物料流程为物料进入A槽顶部，又从A底部进入B槽底部，再从B顶部溢流到C槽，则A、B槽的短路现象得到解决，有效地增加了反应停留时间，初步估算为40 min左右，改善了结晶效果。

2.3 调整洗水箱位置

在生产过程中，当过滤机给料量恒定后，石膏在过滤机上的分布已确定，为此对不同点上的石膏进行取样分析，得出各点游离水含量，并结合过滤机洗水箱的分布及洗涤次数，把现有三洗水箱前移2 m，并增加第四级洗涤设施，同时采用清洁水进行石膏洗涤，增加后再次对石膏进行分析，其游离水质量分数由20%增加到23%左右，但其水溶磷质量分数降低了0.1个百分点以上。

2.4 优化助滤剂分布方式

把原助滤剂加入点由泵的出口改为过滤机加料

箱进口,并采取多点加助滤剂的方式进行优化,同时把助滤剂输送泵改造为变频泵,有利于操作人员根据不同的生产负荷进行调整。改造后,助滤剂与物料的分散混合效果得到改善,有利于细粒径的物料聚合,提升过滤效果。

2.5 3个管理措施

2.5.1 严控工艺指标

主要是加强生产过程中 SO_3 的监控及调整,原料浆 $\rho(\text{SO}_3)$ 控制为30~40 g/L,其波动范围在10 g/L。现调整为35~39 g/L,波动范围在4 g/L,偏离时必须及时纠正。同时加强对指标波动的考核力度,调整后的平均值在37.2 g/L。

2.5.2 加强巡检督促、考核

在生产中不同岗位对过滤机效果进行交叉巡检,做好监督反馈。新增过滤系统视频监控,能够有效地观察其过滤效果,做到实时反馈。管理人员不定期对过滤视频进行巡频核查,对未按要求执行的进行考核。

2.5.3 优化系统水平衡

原过滤系统洗水为各处收集的废水(其磷质量分数在1%~7%)混合后统一上过滤机作为三洗水进行洗涤,再逆流进入二洗,到一洗后进入磷酸反应槽内,未考虑分级使用。

为此对系统内的含磷水进行相关梳理,按含磷的高低进行区别使用,磷质量分数低于1%的作为三级洗水,磷质量分数在1%~3%的作为二级洗水,磷质量分数大于6%的作为一级洗水进行补充使用。

通过以上优化后石膏中水溶磷得到了有效降低。

3 改造效果

通过对系统存在问题进行分析,采取技术措施、管理措施进行相应的优化改造,改造后对过滤机滤盘石膏进行分析统计,其总磷质量分数基本控制到0.8%以下,具体见表3。

表3 2023年1—6月过滤机滤盘磷石膏中磷含量

Table 3 Phosphorus content of phosphogypsum in filter from January to June 2023

时间	$w(\text{总磷})/\%$	$w(\text{水溶磷})/\%$	$w(\text{非水溶性磷})/\%$
1月	0.79	0.22	0.57
2月	0.78	0.19	0.59
3月	0.70	0.16	0.54
4月	0.67	0.13	0.54
5月	0.64	0.14	0.50
6月	0.63	0.13	0.50
平均值	0.70	0.16	0.54

按照每生产1 t磷酸(以 P_2O_5 计),需要产生4~5 t石膏计算,则石膏 $w(\text{总磷})$ 每降低0.1个百分点,磷收率相对增加0.4~0.5个百分点。磷石膏中 $w(\text{总磷})$ 由优化前的约1.0%降低至改造后的0.7%,下降了约0.3个百分点,按实际磷酸产量为68万 t/a计,每年约增加产量9 000 t,稀磷酸价格按2 300元/t计,产生经济效益约2 070万元。

4 结论

针对二水法湿法磷酸生产系统进行优化改造后,瓮福化工公司成功实现了磷石膏总磷质量分数从2020—2021年的平均0.9%~1.2%降至2023年的0.8%以下(最低达0.63%),满足集团要求的考核指标。具体措施及成果如下:(1)混合反应改造。通过稀磷酸与细粒径矿浆预混反应,减少包裹现象,降低未反应磷矿含量。(2)延长反应时间。优化消化槽物料流向,增加40 min停留时间,改善结晶效果。(3)洗水系统优化。调整洗水位置并增加第四级洗涤,水溶磷质量分数降低0.1个百分点以上;(4)助滤剂分布改进。多点加入助滤剂,提升细粒径物料聚合效率,改善过滤效果。(5)强化管理措施。严格控制工艺指标,并加强巡检与考核,分级利用含磷废水(按磷含量分级用于不同洗涤阶段),优化系统水平衡,降低水溶磷。

磷石膏总磷的降低不仅减少磷资源浪费,还提升磷石膏品质,推动“以渣定产”政策落实,助力磷石膏资源化利用。该优化方案为湿法磷酸行业提供了降低磷石膏总磷的技术路径与管理经验,验证了通过工艺改进与精细化管控可实现资源高效利用与环保目标的双赢。

[参考文献]

- [1] 杨文娟,何宾宾,朱桂华,等.磷矿制湿法磷酸技术综述[J].磷肥与复肥,2022,37(8):26-28.
YANG W J, HE B B, ZHU G H, et al. Review on the technology of wet-process phosphoric acid from phosphate rock[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(8): 26-28.
- [2] 匡国明.二水法磷酸改半水-二水法或二水-半水法工艺路线探讨[J].磷肥与复肥,2019,34(2):28-29.
KUANG G M. Discussing on phosphoric acid process route of dihydrate process transformed into semihydrate-dihydrate process or dihydrate-semihydrate process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(2): 28-29.
- [3] 姚永发,方天翰.磷酸、磷铵、重钙技术与设计手册[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [4] 吴佩芝.湿法磷酸[M].北京:化学工业出版社,1987.