

# 湿法磷酸澄清研究进展与展望

龙钟艳

(贵州开磷集团股份有限公司 矿肥公司, 贵州 开阳 550200)

**[摘要]** 磷矿石品位下降导致湿法磷酸固含量上升, 造成湿法磷酸运输管道堵塞和下游磷复肥养分下降的问题, 磷酸的澄清沉降工艺是解决这些问题的有效途径之一。阐述磷酸澄清沉降的研究现状, 总结现有磷酸澄清药剂和磷酸澄清装置改造研究进展, 并展望未来磷酸澄清沉降研究方向和内容, 为提高磷酸高效利用率和磷化工产品高质量发展提供参考。

**[关键词]** 湿法磷酸; 固含量; 澄清剂; 装置改造

**[中图分类号]** TQ126.3\*5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 08-0038-07

## Research progress and prospects of wet-process phosphoric acid clarification

LONG Zhongyan

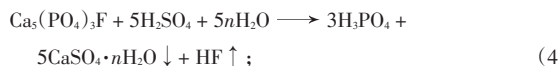
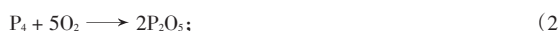
(Mineral Fertilizer Branch, Guizhou Kailin Group Co., Ltd., Kaiyang 550200, China)

**Abstract:** In response to the issues arising from the decline in the grade of phosphate rock, which leads to an increase in the solid content of wet-process phosphoric acid, as well as blockages in wet-process phosphoric acid transportation pipelines and a decrease in the nutrient content of downstream phosphate and compound fertilizers, the clarification and sedimentation process of phosphoric acid is one of the effective ways to address these problems. The current research status of phosphoric acid clarification and sedimentation is expounded, and the progress of existing research on phosphoric acid clarification agents and the modification of phosphoric acid clarification devices are summarized, and the prospects for future research directions and content of phosphoric acid clarification and sedimentation are discussed. A reference for improving the efficient utilization of phosphoric acid and the high-quality development of phosphorus chemical products is provided.

**Key words:** wet-process phosphoric acid; solid content; clarifying agent; plant modification

## 0 引言

作为制备磷肥、电池材料、动物饲料和农药等产品的关键原料<sup>[1]</sup>, 磷酸在食品添加剂、医药、洗涤剂 and 农业领域有着广泛运用。随着新能源电动汽车产业的迅猛发展, 电池材料需求猛增, 促使原料磷酸的需求大增。目前, 国内磷酸生产工艺主要有热法和湿法两种。热法是指磷矿石、硅石和焦炭在电炉或回转窑中燃烧得到黄磷, 黄磷经氧化及水合反应后生成磷酸<sup>[1]</sup>, 反应方程见式(1)至(3)。湿法是磷矿石与强酸在萃取槽中反应, 生成稀磷酸、氟化氢和磷石膏, 其化学反应方程见式(4)至(6)。为了适应不同生产需求, 不同磷酸生产工艺对比见表1<sup>[2-6]</sup>。湿法磷酸工艺因技术成熟、操作简单、低能耗和适用性强等特点成为磷酸生产主流工艺, 占据了80%~90%的磷酸产量<sup>[3]</sup>。最广泛应用的湿法磷酸工艺是二水硫酸法, 其磷酸产量占全世界磷酸总产量的80%<sup>[1]</sup>。



原料磷矿石的品位决定了湿法磷酸产品的质量, 我国磷矿石资源丰富, 储量巨大, 但存在平均品位低和开采难度大等问题<sup>[7]</sup>。我国中低品位磷矿占比90%, 过度开采和持续消耗高品位磷矿, 致使磷矿整体品位下降, 呈现贫矿化趋势<sup>[7]</sup>。同时, 随着磷矿石品位下降, 其伴随脉矿石中的铁、镁、硅、铝杂质含量升高, 这些杂质会进入湿法磷酸,

**[收稿日期]** 2024-12-26; **[修回日期]** 2025-04-14

**[作者简介]** 龙钟艳(1998-), 女, 贵州惠水人, 硕士, 从事磷酸及磷肥生产研发。

降低磷酸品质<sup>[8]</sup>,使得磷酸不能满足客户需求。有研究表明,湿法磷酸中的杂质有磷石膏,酸不溶物,饱和度低的铁、铝、镁、钾金属硅酸盐和硫酸盐<sup>[9]</sup>。当温度低于50℃时,磷酸中金属离子硅酸盐和硫酸盐结晶析出发生继沉淀现象<sup>[10]</sup>。稀磷酸澄清能减少换热器堵塞次数和运行设备的清洗频率,减少仪器的维护成本<sup>[11-12]</sup>。磷酸的MER值( $w(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{MnO}_2+\text{SiO}_2)/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ )<sup>[13]</sup>也会影响磷酸二铵产品质量,磷酸二铵产品品质随

着磷酸MER值的升高而降低<sup>[13]</sup>,磷酸澄清可以降低MER值,提升磷肥产品质量<sup>[14]</sup>,在磷酸二铵生产过程中,磷酸固含量每下降1个百分点,产品总养分会提高0.8个百分点<sup>[15]</sup>。为了减少设备运行成本和稳固磷肥产品质量,需要对稀磷酸和浓磷酸进行澄清。笔者介绍颗粒沉降的基本原理及影响颗粒沉降速度的因素,综述国内湿法磷酸澄清药剂研究和澄清装置改造现状,对磷酸澄清研究方向进行展望,为实现磷酸高效利用提供参考。

表1 磷酸生产工艺对比

Table 1 Comparison of phosphoric acid production processes

方法	工艺	简述	矿石 $w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	吨产品消耗	优点	缺点
热法	电炉法	磷矿石在电炉中与焦炭、硅石燃烧生成黄磷,再经氧化、水化过程制得高浓度磷酸	$\geq 24$ <sup>[2]</sup>	水 45.8 m <sup>3</sup> , 电 5 763.38 kW·h, 蒸汽 0.25 t <sup>[4]</sup>	工艺成熟,磷酸纯度高	磷炉渣、泥磷和尾气处理排放难,污染高,能耗高
	窑法	磷矿石、焦炭、硅石按比例混合成球,在1 400~1 500℃窑内煅烧,再经水化制得磷酸	9~11 <sup>[4]</sup>	水 45 m <sup>3</sup> , 电 1 295 kW·h, 蒸汽 0 <sup>[4]</sup>	适用于中低品位磷矿石	磷矿还原率低,磷酸品质差,需要后期深度净化
湿法	二水硫酸法	在萃取槽中硫酸与磷矿粉反应,经过滤、脱氟操作得到稀磷酸、磷石膏及氟化氢	$\geq 28$ <sup>[3]</sup>	水 7 t, 电 205 kW·h, 蒸汽 2.49 t <sup>[3]</sup>	工艺简单易操作,低能耗	对磷矿石品位要求高,磷石膏不好处理,稀磷酸要浓缩净化
	盐酸法	盐酸与磷矿反应,经分离、萃取操作得到磷酸、氯化钙和氟化氢	$\geq 6$ <sup>[5]</sup>	冷却水 125 m <sup>3</sup> ,工艺水 0.7 m <sup>3</sup> ,电 80 kW·h,补充溶剂 0.7 kg <sup>[5]</sup>	磷酸纯度高,产物便于分离	磷酸与氯化钙不易分离,工艺复杂化,个别产业化
	硝酸法	硝酸与磷矿反应,经冷冻、萃取操作分离得到磷酸和硝酸钙	高中低品位皆可 <sup>[2]</sup>	水 18 m <sup>3</sup> ,电 85 kW·h,蒸汽 0.52 t,冷冻液氮 0.298 t <sup>[6]</sup>	可在低品位磷矿制磷酸	磷酸不易与硝酸钙分离

## 1 沉降理论

### 1.1 重力沉降

重力沉降是在重力场作用下,悬浮液颗粒物密度大于液体密度,颗粒物沿重力方向运动沉降,从而达到固液分离。对静止悬浮液的单个表面光滑刚性球形颗粒做受力分析<sup>[16]</sup>,可以得到颗粒沉降速度关系,见式(7)。

$$u_t = \sqrt{\frac{4gd(\rho_s - \rho)}{3\xi\rho}} \quad (7)$$

沉降速度与颗粒直径 $d$ 、颗粒密度 $\rho_s$ 、液体密度 $\rho$ 和阻力系数 $\xi$ 有关<sup>[16]</sup>。阻力系数 $\xi$ 是颗粒与液体相对运动时雷诺数 $Re_t$ 的函数<sup>[16]</sup>,按 $Re_t$ 可以划分颗粒沉降区域为层流区、过渡区和湍流区<sup>[16]</sup>,进而得到颗粒物在各区域对应沉降速度关系式见(8)(9)和(10)。

层流区 ( $10^{-4} < Re_t < 1$ ):

$$u_t = \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu} \quad (8)$$

过渡区 ( $1 < Re_t < 10^3$ ):

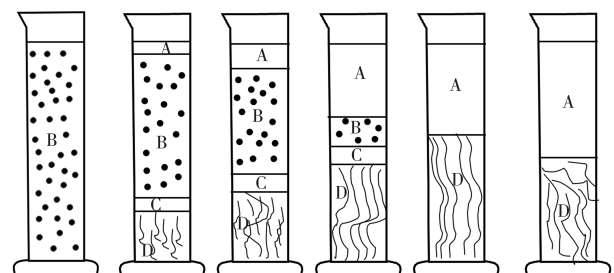
$$u_t = 0.27 \sqrt{\frac{d(\rho_s - \rho)g}{\rho} Re_t^{0.6}} \quad (9)$$

湍流区 ( $10^3 < Re_t < 2 \times 10^5$ ):

$$u_t = 1.74 \sqrt{\frac{d(\rho_s - \rho)g}{\rho}} \quad (10)$$

重力沉降包含了自由沉降和干扰沉降<sup>[16]</sup>。自由沉降指在沉降过程中,颗粒间距非常大,任一颗粒的沉降不受其他颗粒和容器壁的影响<sup>[16]</sup>。干扰沉降是溶液中颗粒物体积分数高,颗粒之间相互作用显著,任一颗粒的沉降受到其他颗粒和容器壁作用<sup>[16]</sup>。

悬浮液的沉降会出现4个分区,悬浮液沉降过程见图1。



A-澄清区;B-沉降区;C-过渡区;D-压缩区

图1 悬浮液沉降过程原理

Fig. 1 Principle of suspension sedimentation process

随着时间延长,悬浮液的澄清区和沉降区分别持续增大和持续减小至消失<sup>[17]</sup>,过渡区和压缩区分别出现至消失和先增加后减小,4个分区共同交叉出现完成一次沉降分离<sup>[17]</sup>。

## 1.2 重力沉降影响因素

从颗粒沉降速度关系式可知,影响颗粒沉降的因素有颗粒尺寸、密度、形状及体积分数,液体密度和黏度<sup>[16]</sup>。设备结构尺寸、温度和器壁效应也能影响颗粒沉降<sup>[16]</sup>。沉降颗粒受到容器周围壁面的曳力增加,使其真实沉降速度小于理想自由沉降速度<sup>[16]</sup>。在容器体积超过颗粒体积100倍以上的情情况下器壁效应可以忽略不计。颗粒同体积情况下,不同形状颗粒沉降速度排序为非球形<近球形<球形。液体黏度在层流区和过渡区内对颗粒沉降速度有很大干扰<sup>[16]</sup>。在悬浮液中加入沉降剂能增加颗粒的粒径和略微减小颗粒的密度。但从关系式(8)可以看出,沉降速度与 $d^2$ 和沉降推动力成正比,较颗粒密度而言,沉降剂对沉降颗粒粒径的作用更显著。总之,沉降剂的加入有利于提高悬浮体系沉降速度。

## 2 湿法磷酸澄清药剂研究

### 2.1 常用药剂及作用机制

阴离子絮凝剂:阴离子聚丙烯酰胺(PAM)、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸、烷基苯磺酸、烷基苯磺酸钠等<sup>[18]</sup>。高分子阴离子絮凝剂会与磷酸杂质颗粒发生网捕、架桥、卷扫和电中和作用,这加快了磷酸杂质颗粒团聚和沉降。

非离子表面活性剂:马来酸-丙烯酸共聚物、丙烯酰胺-丙烯酸甲酯-2-丙烯、酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物、AM-AA-DMA共聚物等<sup>[19]</sup>。

阴离子表面活性剂:磺化琥珀酸酯盐、脂肪醇硫酸酯盐、羧甲基纤维素、烷基苯磺酸及其钠盐、羧基改性聚丙烯酰胺、醇醚磷酸单酯、聚丙烯酸异丙酯等。阴离子表面活性剂降低磷酸黏度,减少磷酸杂质颗粒沉降阻力,加快沉降速度。同时,表面活性剂长链上含有大量活性官能团,能通过静电作用、化学键和化学吸附作用固定磷酸杂质颗粒,促进杂质颗粒沉降,加快磷酸澄清<sup>[20-21]</sup>。

非离子絮凝剂:非离子型聚丙烯酰胺、聚氧乙烯、聚乙烯醇、羟乙基纤维素、十八烷基聚氧乙烯(4)醚、椰油酰胺聚氧乙烯、N-十二烷基吡咯酮等<sup>[18,20]</sup>。非离子絮凝剂分子链上的极性基团会吸附杂质颗粒,在杂质颗粒间架桥成为大絮体,加快絮体杂质颗粒沉降速度。

有机酸:苯甲酸、邻羟基苯甲酸、十二酸(月桂酸)、水杨酸、酒石酸和柠檬酸等。有机羧酸的活性官能团会与磷酸杂质颗粒发生络合、离子交换等化学作用,导致磷酸杂质颗粒脱稳、聚结进而加快沉降<sup>[21-22]</sup>。

目前,国内有很多对磷酸澄清药剂的研究,按投加药剂种类分为单一药剂沉降、组合药剂沉降。单一药剂沉降又可划分为高分子絮凝剂沉降和改性药剂沉降。组合药剂的组合方式多样,例如非离子絮凝剂+阴离子表面活性剂、阴离子絮凝剂+混凝剂+阴离子表面活性剂、有机酸+阴离子表面活性剂等。

## 2.2 单一药剂沉降

### 2.2.1 高分子絮凝剂沉降

冯立成等<sup>[23]</sup>以分子量300万的非离子型聚丙烯酰胺(PAM)为沉降剂,对磷酸料浆沉降进行温度、料浆浓度、絮凝剂用量单因素实验。结果表明,在60℃,料浆 $w(\text{固})$ 为25%,PAM用量为 $10 \times 10^{-6}$ 时,磷酸沉降速度最大38 mm/min。杨小丽等<sup>[24]</sup>对比了分子量300万和800万的非离子型PAM对 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  20%的磷酸料浆的沉降影响。结果表明,在分子量800万的PAM用量为 $10 \times 10^{-6}$ 、沉降15 min后,磷酸澄清层体积为65 mL,澄清液透明。王仁宗等<sup>[25]</sup>富邦科技采用湖北股份有限公司的HIFLOC MPVA 1358、VA603H、VA 630、VN 7358、VA 1558、VN 7550和VN 703絮凝剂对 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  47%的磷酸进行沉降小试,与自然沉降相比,质量分数0.001%的MPVA 1358药剂能使沉降速度加快46.4%。生产装置试验表明,加入MPVA 1358药剂能将磷酸沉降时间从8 h缩短至4 h,磷酸 $w(\text{固})$ 从4.42%降至1.84%。王永贵等<sup>[26]</sup>在 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  48.5%、49.9%和51.5%的磷酸中加入沉降剂PAM,探究温度对磷酸自然沉降和药剂沉降的影响,以及药剂用量对不同磷酸沉降速率的影响。结果表明,随着温度从30℃增加至70℃,磷酸的沉降速度先增加后减少。在60℃时,自然沉降和药剂沉降的沉降速度最大,分别为12.6 mm/h和20 mm/h。 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  48.5%、49.9%和51.5%的磷酸的最佳药剂剂量分别为4、8、12 g/t,各磷酸的淤渣占比分别为2.03%、2.95%和5.08%。张诚等<sup>[27]</sup>探究了絮凝剂配比浓度、用量、温度、搅拌时间对浓磷酸沉降的影响。结果表明,在搅拌20 s、质量分数0.25%的絮凝剂投加量为0.1%(以磷酸体积计)、温度75℃、沉降1 h条件下,磷酸沉

降效果最佳,磷酸 $w(\text{固})$ 和上清液量分别为0.83%和550 mL。杨雄俊等<sup>[28]</sup>在浓磷酸中加入水溶性PAM,当质量分数为0.2%的沉降剂用量是1.5 m<sup>3</sup>/h,其沉降效果最好,即磷酸的沉降速度和 $w(\text{固})$ 分别为1.125 mL/min和2%。张正等<sup>[29]</sup>探究了助滤剂A和沉降剂B加药位置对实际磷酸生产沉降的影响。结果表明,助滤剂A用量100~150 mg/L,间隔约5 s后加入6~10 mg/L沉降剂B后,磷酸 $w(\text{固})$ 从0.95%降至0.52%,对比不加药剂,磷酸沉降速率从3.02 h/m减少到1.72 h/m,即每米沉降的时间缩短1.3 h。

### 2.2.2 改性药剂沉降

侯炎学等<sup>[30]</sup>用3种HS沉降剂对 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  46%的磷酸和 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  48%的脱氟磷酸进行沉降实验。60 ℃下,沉降12 h后,与未脱氟磷酸相比,脱氟磷酸更易澄清。较60 ℃而言,磷酸在25 ℃下更易澄清。沉降1 d后,脱氟磷酸和未脱氟磷酸的上清液分别为棕色透明和黄色透明。未脱氟磷酸沉降后Ca<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和固体的去除率分别为90.4%、57.1%、47.9%和97.0%。姚光前等<sup>[31]</sup>用三氧化硫磺化脂肪酸合成了一种由碳链长度为9~33的合成脂肪酸和 $\alpha$ -磺化脂肪酸组成的沉降剂,在浓磷酸中加入该沉降剂,沉降0.65 h后,磷酸中有机碳粒和F<sup>-</sup>去除率分别达到88%和57%,Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>的去除率分别是47%、60%和79%。侯炎学等<sup>[32]</sup>在 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  46%的未脱氟磷酸中加入HS沉降剂,70 ℃、搅拌10 min,沉降24 h后,上清液绿色透明,底流占12%。沉降后磷酸中F<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和固体的脱除率分别为62.5%、87.5%、38.4%和99.6%。李凯旺等<sup>[33]</sup>利用淀粉、丙烯酸丁酯和腐植酸合成了改性淀粉基沉降剂,将其用于磷酸沉降。结果表明,沉降剂质量分数为0.6% (以磷酸计)时,磷酸澄清高度最高及沉降效果好。薛广海等<sup>[34]</sup>制备了沉降剂A和沉降剂B,将其用于浓磷酸沉降。工业实验结果表明,在70~80 ℃,药剂A和B用量分别为300 mg/L和10 mg/L,分散时间为40 s和90 s条件下,浓磷酸的上清液黄色透明且沉降效果好。与PAM-1药剂对比表明,沉降剂A/B协调作用磷酸在沉降速率和压缩比等方面较优。段思勤<sup>[35]</sup>探究了脱氟沉降剂A(PAM)和脱氟沉降剂B(磺酸盐改性)对浓磷酸的沉降影响。结果表明,随着时间增加,加入脱氟沉降剂A后磷酸於渣缓慢生成和上清液浑浊,而加入脱氟沉降剂B后磷酸於渣快速沉降和上清液透明清澈。沉降1 h,沉降剂A

和沉降剂B对磷酸的沉降速率分别为2.50 mL/min、5.67 mL/min, MER值分别为0.099和0.087。

### 2.3 组合药剂沉降

吴杰等<sup>[36]</sup>先在 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$  75%的磷酸中加入钡盐除硫,搅拌2 h后,再加入 $m(\text{非离子絮凝剂}) : m(\text{阴离子表面活性剂}) = 1 : 75$ 的组合药剂对浓磷酸进行沉降。沉降剂的投加量为0.05%~1.00% (磷酸体积计),搅拌5 min,沉降4 h条件下,得到80%~90%的澄清液,过滤速度24~26 m<sup>3</sup>/L<sup>3</sup>。左大学等<sup>[20]</sup>研究了非离子絮凝剂+混凝剂+阴离子表面活性剂组合药剂沉降磷酸,组合药剂 $m(\text{非絮凝剂}) : m(\text{混凝剂}) : m(\text{阴表面活性剂}) = (10 \sim 20) : (60 \sim 80) : (10 \sim 20)$ ,在组合药剂投加量为0.2 kg/t条件下,磷酸清液 $w(\text{固}) < 0.4%$ ,脱氟率为89%。罗宝瑞等<sup>[18]</sup>探究了阴离子絮凝剂+非离子絮凝剂+吸附剂+除氟剂组合药剂对浓磷酸沉降的影响,组合药剂中 $m(\text{阴离子絮凝剂}) : m(\text{非离子絮凝剂}) : m(\text{吸附剂}) : m(\text{除氟剂}) = (40 \sim 93) : (1 \sim 30) : (1 \sim 40) : (1 \sim 20)$ 。在 $m(\text{阴离子}) : m(\text{非离子}) : m(\text{吸附剂}) : m(\text{除氟剂}) = 85 : 20 : 35 : 16$ 、投加量0.27 kg/t (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计)、沉降12 h条件下,磷酸清澈明亮,磷酸中的F<sup>-</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>分别去除了92%、18%、21%、24%和27%。徐章辉等<sup>[21]</sup>研究了有机酸+阴离子表面活性剂组合药剂对磷酸沉降的影响,组合药剂的质量比 $m(\text{有机羧酸}) : m(\text{阴离子表面活性剂}) = 1 : (2 \sim 5)$ 。在75 ℃、 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  20%的粗磷酸中加入0.04%的沉降剂、搅拌0.5 h、沉降6 h条件下,磷酸上清液清澈明亮且 $w(\text{固}) < 0.2%$ ,底液淤渣占比 $\leq 6%$ 。宫小康等<sup>[19]</sup>研究了非离子表面活性剂+阴离子表面活性剂组合脱氟剂对磷酸沉降的影响,在80 ℃磷酸中加入5%沉降剂、搅拌10 min、沉降10 h,对比自然沉降,加药磷酸上清液清澈绿色透亮。刘志平等<sup>[22]</sup>按不同质量比制备了两种有机酸+阴离子表面活性剂的混合药剂A和B,分两步加入2个沉降装置中,30% A药剂和40% B药剂的投加量分别为0.47~0.59 L/m<sup>3</sup>和0.27~0.80 L/m<sup>3</sup>,沉降10 h后,上清液清澈且磷酸的MER值在0.005~0.036。

## 3 湿法磷酸沉降工艺升级和沉降槽改造研究

### 3.1 沉降工艺升级

目前,国内大多磷酸生产企业都采用陈化-沉降工艺来澄清磷酸,该工艺是指磷酸先进入陈化槽陈化,再由泵、管线和沉插管打进沉降槽里沉降<sup>[12]</sup>。对于浓磷酸,有的企业采用两个沉降槽串联和分

级沉降的方式,来提升对浓磷酸的澄清能力<sup>[12,14]</sup>。彭涛<sup>[12]</sup>采用陈化-沉降工艺澄清浓磷酸,保证澄清浓磷酸 $w(\text{固})$ 在1%以下。念吉红<sup>[14]</sup>利用温度差实现磷酸杂质高效沉降,磷酸先在第一储槽沉降24 h,再溢流至第二储槽沉降,一次和二次澄清酸 $w(\text{固})$ 分别为1.84%和0.57%。段思勤<sup>[35]</sup>对浓磷酸进行二次加药三级沉降,在第一个沉降槽中加入聚丙烯酰胺,浓磷酸高出低进进入第二沉降槽,并加入磺酸盐沉降剂,浓磷酸高出低进进入第三沉降槽。第二和三沉降槽的上清酸分别用在二类低养分磷肥和高品质高养分磷肥生产。

### 3.2 沉降槽改造

其他企业从沉降槽入手开展了沉降槽装置改造,克服沉降槽清理困难、沉降能力小和清理费用多等问题。赵新龙<sup>[37]</sup>用HHS6R循环延时继电器代替普通时间继电器去改造磷酸沉降槽耙机,实现了耙机降12 s停7 min的生产要求,这种改造减少了耙机停机频率,降低生产成本。何朝金等<sup>[38]</sup>将沉降槽的固定刮泥机改造成自动升降刮泥机去解决设备损坏高、经常停车清理和耙机扭死的问题,技改后设备寿命延长且能彻底刮泥。段付岗<sup>[15]</sup>探究了不同形状沉降槽对浓磷酸澄清影响,发现平底槽的澄清效果比锥形槽好, $w(\text{固})$ 要低0.2%。段付岗<sup>[39]</sup>对锥形沉降槽进行加高和加固改造,依靠锥形沉降槽形状特质提升稀磷酸沉降能力,磷酸 $w(\text{固})$ 由1%~3%降至0.35%~0.40%。赵宗海等<sup>[40]</sup>在脱硫槽后新增锥形沉降槽对磷酸进行沉降净化处理,技改后磷酸的 $w(\text{固})$ 从3.5%下降至0.2%,磷酸产品色泽变白。郑义文<sup>[41]</sup>在沉降槽上新增了一根导酸筒,浓磷酸、净化剂和热水在导酸筒内均匀混合,这种改造能减弱进酸冲击力和避免冲击沉降槽底部沉降物造成二次沉降,有效实现浓磷酸杂质和酸液分离,一次沉降使得磷酸 $w(\text{固})$ 降至2%以下。张卫红等<sup>[42]</sup>在沉降槽外部不同高度增加管路,分级使用不同澄清高度的磷酸,这种改造解决了淤渣不好完全排除和磷酸固含量不稳定的问题。张诚等<sup>[27]</sup>在沉降槽前新增一个带桨叶的混合搅拌槽,浓磷酸和絮凝剂在搅拌槽内混合均匀再进入沉降槽内沉降,这种改造能提升15%的澄清率,磷酸澄清时间缩短了20 h左右。单东升等<sup>[43]</sup>在沉降槽内设置助沉块与清理刮刀,由电机带动旋转轴促使助沉块与清理刮刀清理槽体内壁黏附物,节约了人工清理费用。李澄杭等<sup>[44]</sup>在沉降槽两侧安装振动组件,曲轴旋转使连杆振动组件敲打沉降槽壁上黏

附物,解决常见沉降槽清理频繁、费时费力的问题。张世勇<sup>[45]</sup>在沉降槽内增加除渣机组,由电机带动齿轮旋转,进而带动刮刀清理沉降槽黏着物,这种改造克服沉降槽多次清理和清理费用多的问题。普晓建等<sup>[46]</sup>在沉降槽内增加移动清理滑块,滑块自动伸缩高效清洁不同沉降槽,这种改造克服一般沉降槽清理成本高的问题。屈伟等<sup>[47]</sup>公布了一种“第一沉降罐-固定筒-第二沉降罐-收集罐”的磷酸沉降系统,沉降罐的增加使得浓磷酸沉降停留时间加倍,同时固定筒内部的螺旋叶片转动和磷酸在第二沉降罐的流向改变,有助于杂质的迅速沉降和有效分离。丁天鹏等<sup>[48]</sup>对沉降槽进行改造,在槽体内侧设置弧度为 $10^\circ \sim 30^\circ$ 的多个凹凸面,与传统直筒式沉降槽相比,取液口 $w(\text{酸不溶物})$ 从1.8%降至0.3%,渣量从 $15 \text{ m}^3/\text{h}$ 增至 $18.6 \text{ m}^3/\text{h}$ ,杂质沉降分离效率更高。

## 4 展望

磷酸是磷化工产业链上的一个关键点,磷酸的低成本和高效利用对磷化工产业的发展和磷化工产品升级转型至关重要。同时,磷酸澄清及其金属离子去除对净化磷酸的副产物萃余酸和渣酸的高效利用起决定性作用。国外湿法磷酸澄清有絮凝、倾析(沉降槽沉降)、吸附和膜过滤工艺,吸附和膜过滤工艺处于试验阶段,混凝絮凝和倾析工艺能实现工业化<sup>[49]</sup>。国内主流磷酸沉降工艺是加沉降剂沉降和陈化-沉降工艺。目前,国内磷酸澄清取得了一定进展,但存在组合沉降药剂加入不当致使磷酸浓缩效率低和淤酸返回萃取槽使用率低、沉降槽的维护成本高和沉降时间长等问题。因此,未来的磷酸澄清还应该考虑以下研究方向和内容。

(1) 开发新型湿法磷酸沉降剂,针对磷酸自然沉降时间长、沉降效果差和沉降上清液金属离子MER高的问题,创新合成或筛选价格便宜、绿色和高效的沉降剂,提高新型沉降剂对磷酸的沉降速度,缩短沉降时间。同时,在沉降过程中除去磷酸中的金属离子,助力磷化工下游产品高质量发展。针对不同磷酸种类开展沉降剂沉降效果研究和经济效益评估,达成制备优等品的工艺需求,且产投比合理均衡,为磷化工发展新质生产力提供磷酸高效利用基础数据。段思勤<sup>[35]</sup>将新型脱氟沉降剂用在该公司磷酸生产中生产成本降低4.26元/t,5个月内累计利润194.75万元,新型脱氟沉降剂经济效益评估见表2<sup>[35]</sup>。

(2) 创新磷酸低成本和绿色澄清技术,借鉴其

表2 新型脱氟沉降剂经济效益评估<sup>[35]</sup>

Table 2 Economic benefit evaluation of new defluorination agents

项目	增加生产成本/ (元·t <sup>-1</sup> )	项目	创造价值/ (元·t <sup>-1</sup> )
减少H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 损失	4.36	降低用矿成本	22.89
消耗H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 成本	7.32	减少原沉降剂费用	0.87
新增磷石膏处理费	0.55		
新脱氟沉降剂成本	7.19		
公共工程费用	0.08		
成本累计	19.50	合计	23.76

他领域澄清工艺融合磷酸固含量高和继沉淀特性,开发一种能实现磷酸高效澄清、使用成本低、绿色低碳能耗的新工艺,为实现磷矿石资源综合利用贡献一份力量。此外,现有磷酸澄清设备的集成化和高效化还有待加强,通过开发新型澄清设备,使磷酸沉降速率增大,从而提高磷酸中颗粒物和磷酸之间的分离效率,进而提升沉降设备的沉降性能。

(3) 提升磷酸综合利用,磷酸沉降后的上清液能生产高品质磷肥、消防磷酸一铵和电池级磷酸一铵产品,但是沉降槽底部酸渣只有很少一部分用于磷肥生产和磷酸萃取,大部分只能过滤后低价出售,这种做法会损失P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和减少企业收入。因此,沉降药剂开发和沉降工艺创新要回收淤酸渣中的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,以实现磷酸的综合利用。

[参考文献]

[1] 袁鹏鹏,彭朝凯,刘成龙,等.湿法磷酸脱氟工艺的研究现状与发展方向[J].湿法冶金,2024,43(1):9-14.  
AI P P, PENG Z K, LIU C L, et al. Research status and development direction of defluorination technology of wet-process phosphoric acid [J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(1): 9-14.

[2] 孙督翁.我国磷化工中氟的去向[J].云南化工,2024,51(S1):75-82.  
SUN D W. The Fate of Fluorine in China's Phosphorus Chemical Industry[J]. Yunnan Chemical Technology, 2024, 51(S1): 75-82.

[3] 杨培发,陈军民,陈志华.我国湿法磷酸生产技术对比[J].磷肥与复肥,2020,35(1):24-26.  
YANG P F, CHEN J M, CHEN Z H. Comparison of WPA production technology in China [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(1): 24-26.

[4] 孙国超,李燕凤,袁圣娟.窑法磷酸工业生产评述[J].化肥工业,2019,46(3):10-15,51.  
SUN G C, LI J F, YUAN S J. Review of Industrial Production of Kiln Process Phosphoric Acid [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2019, 46(3): 10-15, 51.

[5] 赵廷仁,陈德宾.湿法磷酸精制技术[J].华中师范大学学报(自然科学版),1993(4):90-95.

[6] 佚名.国外冷冻法硝酸磷肥工业及技术经济评论[J].化肥工业,1974(2):59-67.

[7] 王辛龙,钟艳君,许德华,等.我国磷化工产业现状、发展趋势及高质量发展路径[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(7):9-21.  
WANG X L, ZHONG Y J, XU D H, et al. Current situation, development trends and high-quality development pathways of China's phosphorus chemical industry [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(7): 9-21.

[8] 王永贵,朱志华,陈坦,等.沉降对高浓度湿法磷酸中残余杂质的粒度及组成的影响[J].磷肥与复肥,2010,25(1):33-35.  
WANG Y G, ZHU Z H, CHEN T, et al. Effects of settlement on particle size and composition of impurities in concentrated WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25(1): 33-35.

[9] 王磊,曹永范.二水物湿法磷酸净化处理研究与工业应用[J].化肥工业,2019,46(5):31-34,48.  
WANG L, CAO Y F. Purification Research and Industrial Application of Dihydrate Wet Process Phosphoric Acid [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2019, 46(5): 31-34, 48.

[10] 李国鹏.湿法磷酸副产淤渣的均衡利用措施[J].磷肥与复肥,2016,31(1):28-29.  
LI G P. Utilization measures for sludge of wet-process phosphoric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2016, 31(1): 28-29.

[11] 王松年,韦艳玲,黄光晶.各种助剂在磷酸装置中的应用[J].磷肥与复肥,2010,25(4):45-46.  
WANG S N, WEI Y L, HUANG G J. Application of various additives in WPA plant [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25(4): 45-46.

[12] 彭涛.澄清磷酸工艺在磷铵生产中的应用[J].磷肥与复肥,2013,28(6):24-26.  
PENG T. Application of clarification of phosphoric acid process in ammonium phosphate production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2013, 28(6): 24-26.

[13] 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.  
HC C Y. Study on effect of MER value of phosphoric acid on product quality of DAP [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021, 36(8): 15-16.

[14] 念吉红.浓磷酸沉降与澄清技术的进展[J].化肥设计,2015,53(1):58-60.  
NIAN J H. Process for Precipitation and Clarification Technologies of Concentrated Phosphoric Acid [J]. Chemical Fertilizer Design, 2015, 53(1): 58-60.

[15] 段付岗.磷铵装置中采用澄清磷酸的实践与研究[J].硫磷设计与粉体工程,2008(4):8-14.

[16] 夏清,贾绍义.化工原理:上册[M].天津:天津大学出版社,2014.

[17] 王淀佐.矿物加工学[M].徐州:中国矿业大学出版社,2011.

[18] 罗宝瑞,吴保全,段利中,等.一种湿法磷酸浓缩处理过程中的沉降剂:CN103332666B[P]. 2015-11-18.

[19] 宫小康,王杰,易志鹏,等.一种脱氟沉降剂及湿法精制磷酸预处理中的应用:CN117699759A[P]. 2024-03-15.

[20] 左大学,王仁宗.一种用于湿法磷酸生产中的多功能沉降剂:CN102219198A[P]. 2011-10-19.

[21] 徐章辉,杨光宏,陈明祥,等.一种快速降低湿法磷酸含固量的

- 沉降剂及方法:CN114671419B[P]. 2024-04-12.
- [22] 刘志平,李朝波,魏权,等.一种降低湿法磷酸固含量的沉降剂、沉降方法及沉降系统:CN118619222A[P]. 2024-09-10.
- [23] 冯立成,周强,周密,等.湿法磷酸料浆絮凝沉降操作优化研究[J].化肥工业,2001,28(5):36-37.
- [24] 杨小丽,雷明光,陈文梅,等.絮凝剂对磷酸料浆沉降分离性能影响的实验研究[J].过滤与分离,2004,14(4):21-23.
- [25] 王仁宗,周玉新,郑治超.湿法磷酸生产中絮凝剂的研究和应用[J].磷肥与复肥,2007,22(4):26-28.  
WANG R Z, ZHOU Y X, ZHEN Z C. Research and application of flocculant in production of WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2007, 22(4):26-28.
- [26] 王永贵,陈坦,朱志华,等.浓缩湿法磷酸中杂质颗粒的沉降特性[J].云南化工,2009,36(3):13-16.
- [27] 张诚,李伟,邓天勇,等.浓磷酸含固沉降技术改造与运行实践[J].硫酸工业,2017(3):38-40,43.  
ZHANG C, LI W, DENG T Y, et al. Reformation and operation practice of solid deposition technology of concentrated phosphoric acid[J]. Sulphuric Acid Industry, 2017(3):38-40,43.
- [28] 杨雄俊,金伟潮,柳青.聚丙烯酰胺在湿法磷酸生产中的应用[J].磷肥与复肥,2019,34(2):34-35,50.  
YANG X J, JIN W C, LIU Q. Application of polyacrylamide in WPA production[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(2):34-35,50.
- [29] 张正,刘明高,李防,等.湿法磷酸生产中沉降剂的研究及应用[J].山东化工,2020,49(14):38-39,43.  
ZHANG Z, LIU M G, LI F, et al. Application of Flocculant in Production of WPA [J]. SHANDONG CHEMICAL INDUSTRY, 2020, 49(14):38-39,43.
- [30] 侯炎学,黄华,郭荣伟.用HS型沉淀剂快速沉降湿法浓磷酸中的淤渣和黑色素的研究[J].磷肥与复肥,1999,14(4):13-15.
- [31] 姚光前,姜振胜,徐保明,等.快速沉降湿法磷酸中固体物的沉降剂及方法:CN106744760A[P].2017-05-31.
- [32] 侯炎学,吴杰.HS沉降剂对溶剂萃取法精制湿法磷酸预处理工序的影响[J].磷肥与复肥,2016,31(12):12-13,16.  
HOU Y X, WU J. Effect of HS settling agent on pretreatment of WPA process purification by solvent extraction [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2016, 31(12):12-13,16.
- [33] 李凯旺,王家盛,张伟.淀粉基湿法磷酸防沉降剂的合成及性能研究[J].磷肥与复肥,2017,32(7):14-16.  
LI K W, WANG J S, ZHANG W. Synthesis of starch-based anti-sedimentation agent and its property in WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2017, 32(7):14-16.
- [34] 薛广海,李强,刘庆,等.瓜尔胶改性沉降剂对湿法磷酸下游料浆沉降性能的影响[J].矿冶,2023,32(2):102-106.  
XUE G H, LI Q, LIU Q, et al. Influence of guar gum modified settling agent on slurry downstream performance of wet-process phosphoric acid [J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32 (2) : 102-106.
- [35] 段思勤.磷酸沉降、净化技术研究及应用[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):38-42.  
DUAN S Q. Research and application of settlement and purification technology of phosphoric acid [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40 (1) : 38-42.
- [36] 吴杰.一种用于湿法磷酸精制脱硫的沉降剂及其使用方法:CN102267691B[P]. 2013-01-23.
- [37] 赵新龙.用HHS6R循环延时时间继电器代替普通时间继电器改造磷酸沉降槽控制[C]//全国现代设备管理理论与模式研讨会交流资料.昆明:[出版者不祥],2006:36-38.
- [38] 何朝金,李忠.浓磷酸沉降槽自动升降式刮泥机的技改[J].磷肥与复肥,2007,22(2):30-31.  
HE C J, LI Z. Modification of scraper with automatic lift in setting tank of concentrated phosphoric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2007, 22(2):30-31.
- [39] 段付岗.用闲置的锥形沉降槽澄清稀磷酸的改造技术[J].磷肥与复肥,2009,24(3):30-32.  
DUAN F G. Technical transformation of clarifying the dilute phosphoric acid by idle conical settling tank [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2009, 24(3):30-32.
- [40] 彭德萍,赵宗海,卿周君.利用锥形沉降槽净化湿法磷酸的技术探讨[J].广州化工,2012,40(5):141-142.  
PENG D P, ZHAO Z H, QIN Z J. Application of Cone Settling Tank for Purifying Wet Process Phosphoric Acid [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(5):141-142.
- [41] 郑义文,乔鹏,喻哲.降低磷酸固含量的沉降槽:CN204588706U [P]. 2015-08-26.
- [42] 张卫红,孙坤,陈学磷,等.一种可降低湿法磷酸固含量的沉降装置:CN206103432U [P]. 2017-04-19.
- [43] 单东升,杨雪光.一种便于清理的磷酸沉降槽:CN213132048U [P]. 2021-05-07.
- [44] 李澄杭,晏世涛,李强.一种磷酸净化用沉降槽:CN219399066U [P]. 2023-07-25.
- [45] 张世勇.降低磷酸固含量的沉降槽:CN216878002U [P]. 2022-07-05.
- [46] 普晓建,李稼,李国清,等.一种自洁净式浓磷酸沉降槽:CN219440777U [P]. 2023-08-01.
- [47] 屈伟,向东进,熊虎,等.一种浓磷酸降低固含量的沉降装置:CN221557613U [P]. 2024-08-20.
- [48] 丁天鹏,张泰山,陈祖林,等.一种用于磷酸或磷酸氨化料浆的杂质分离沉降槽:CN222075952U [P]. 2024-11-29.
- [49] KHALESS K, ACHIOU B, BOULIF R, et al. Recycling of Spent Reverse Osmosis Membranes for Second Use in the Clarification of Wet-Process Phosphoric Acid [J]. Minerals, 2021, 11(6):637.