

湿法磷酸过滤脱色扩大性试验

姜振胜,李 玲,佟宏宇

(湖北大峪口化工有限责任公司,湖北 钟祥 431910)

摘 要:湿法磷酸生产过程中,磷矿自身含有机质及精矿浆中有机浮选药剂会在硫酸萃取时碳化,造成产品磷酸呈黑色,进而影响后续产品的颜色.为解决某公司湿法磷酸发黑的问题,采用自动反洗表面过滤器进行连续性过滤脱色试验,验证了自动反洗表面过滤器用于湿法磷酸脱色的可行性,研究了滤膜材质对脱色周期的影响以及滤膜孔径大小和磷石膏预涂滤膜对脱色效果的影响.试验结果表明:自动反洗表面过滤器可以有效脱除湿法磷酸中的黑色颗粒状物质,使湿法磷酸颜色变浅;考虑到滤膜材质对滤膜使用周期的影响及滤膜孔径对滤膜运行时间和脱色后磷酸的颜色存在影响,建议选用表面光滑且易清理的 6 # 滤膜.此外,将滤膜进行预涂后,过滤后的稀酸效果较未预涂效果好.

关键词:湿法磷酸;脱色;自动反洗表面过滤器

中图分类号:TQ442

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.018

0 引 言

某公司湿法磷酸生产原料为低品位胶磷矿经浮选工艺生产的磷精矿,磷矿自身含有机质及精矿浆中有机浮选药剂等因素影响,磷酸萃取时,由于有机物碳化,使产品磷酸呈黑色,而黑色的湿法磷酸会影响磷铵产品的外观质量,因此,有必要探索一种湿法磷酸脱色工艺来解决湿法磷酸颜色黑的问题,为湿法磷酸深加工提供前提条件.

为有效脱出净化磷酸中的有机杂质,已有研究者做过一些研究工作.国外主要采用化学絮凝法或光氧化法,并与吸附法(活性炭)等其它处理技术复合成多级处理工艺,脱色效果显著,但初投资大,处理运行费用也较高^[1-3].例如,日本的一项发明专利是将湿法磷酸置于高压釜中加热到 150~250 ℃,从而使有机物几乎全部炭化,再以活性炭吸附脱除.也有的方法是针对低分子量有机杂质,用高锰酸钾、重铬酸钾、氯或氯系氧化剂等进行分解脱色^[4].国内一些研究机构也对湿法磷酸脱色进行研究,采用较多的是活性炭或活性炭与双氧水相结合的方法对湿法磷酸进行脱色^[5-9].从原理上来讲活性炭和双氧水均可用于湿法磷酸脱色,双氧水可以将磷酸中的大部分有机物氧化,可起到一定的脱色效果.活性炭具有较大的比表面积,具有较强的吸附能力,且脱色过程中避免了带入新的杂质,但活性炭种类繁多,脱色的效果受

活性炭的形状和添加量的影响,因此,将活性炭用于湿法磷酸脱色需做大量的研究工作.除采用活性炭与双氧水外,国内一些学者还研究了其他的湿法磷酸脱色方法,如:侯炎学等研究了用 HS 型沉淀剂快速沉降湿法浓磷酸中的淤渣和黑色素,获得了 1 d 可使 95% 的淤渣和全部黑色素完全沉降的效果^[10].李燕凤等提出用预分散溶剂萃取技术(PDSE)对湿法磷酸进行脱色,脱色率分别达到了 66.3% 和 74.1%^[11].湿法磷酸呈现出较深的颜色,大都与磷矿自身含有机质及精矿浆中有机浮选药剂碳化有关,而湿法磷酸的脱色方法仍未形成湿法磷酸脱色的完整理论和广适型技术.

本次扩大性试验采用设备为陕西金禹科技发展有限公司提供的自动反洗表面过滤器,通过现场试验和数据的采集,验证湿法磷酸过滤脱色的可行性,为工业化应用提供可靠的技术支持.

1 试验设备与原料

1.1 试验设备及其工作原理

1) 自动反洗表面过滤器

工作原理:自动反洗表面过滤器(陕西金禹科技发展有限公司制造)结构如图 1 所示,其结构主要包括上桶体、下桶体、花板、膜组件、气控挠性阀门、全自动集成控制器及相关配管组成.自动反洗表面过滤器的工作流程为:过滤—反冲—排渣—过滤的循环模式.首先将待过滤的磷酸打入过滤器下桶

体,磷酸透过滤芯进入上桶体,固体杂质被截留在滤膜表面,形成滤饼,上层清澈的磷酸溢流进入储罐.接下来以数秒的时间排液形成负压,使上桶体清液反流将滤饼全部从滤膜表面冲洗落下,当脱落后的滤饼在过滤器底部沉积达到一定量时被迅速排出.这样一次循环结束接着进入下一循环.

2) 滤膜(2#,3#,6#,9#),其规格与型号如表1所示.

表1 不同型号滤膜的规格

Table 1 Different types of filter membrane μm				
滤膜型号				
	2#	3#	6#	9#
滤膜孔径	≤ 30	38~48	38~48	106
表面结构	粗糙	光滑	光滑	光滑

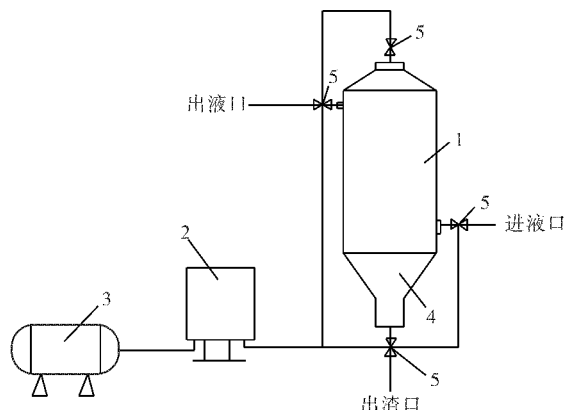


图1 自动反洗表面过滤器结构

Fig.1 The structure of automatic backwash surface filter

注:1为上桶体;2为全自动集成控制器;3为空气压缩机;

4为下桶体;5为气控挠性阀门

1.2 试验原料

湿法稀磷酸(某公司产磷酸),其组分分析数据如表2所示.

表2 稀磷酸多组分分析

Table 2 Multicomponent analysis of phosphoric acid %

成分							
	P_2O_5	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	SS	F
含量	26.47	1.00	0.68	0.88	2.2	2.43	1.60

注:SS为酸不溶物.

2 试验步骤

1) 按自动反洗表面过滤器的操作规程连接试验装置进行试验.

2) 按照中试实验记录表要求,记录装置的运行参数(包括运行时间、过滤时间、反冲时间以及排渣时间),试验时间、滤膜的型号、试验温度、流量.

3) 样品检验,检测样品的色度(注:色度的检测步骤为:取25 mL酸液,稀释至100 mL,设定去离子水的吸光度为0 A,在426 nm处测其吸光度,用该波长处的吸光度值表示酸液的色度).

3 试验结果与分析

3.1 不同表面材质的滤膜对湿法磷酸脱色运行周期的影响

自动反洗表面过滤器试验装置安装在磷酸罐区,原料为磷酸罐区澄清槽稀磷酸,连续运行自动反洗表面过滤器试验装置96 h,试验流程如图2所示.试验期间,验证了自动反洗表面过滤器用于湿法磷酸脱色的可行性,测试了不同材质的滤膜对湿法磷酸脱色运行周期的影响.

所采用滤膜分别为表面粗糙的2#滤膜和表

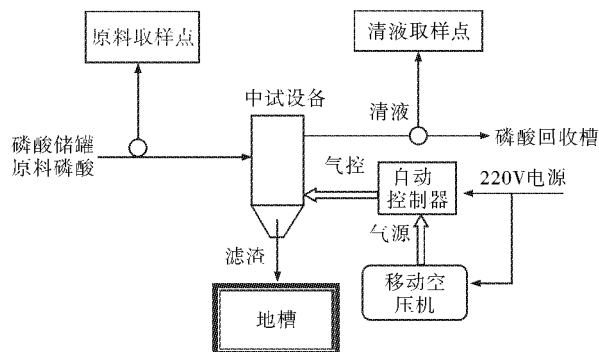


图2 磷酸罐区澄清槽稀磷酸脱色试验工艺流程

Fig.2 The flow chart of decolorization test of phosphoric acid in settler of Phosphoric acid tank

面光滑的6#滤膜.采用两种滤膜进行脱色试验,图3为试验前与试验后的磷酸颜色变化,图3中的现象表明:过滤后的湿法磷酸的颜色均较过滤前的湿法磷酸颜色明显变浅,说明采用自动反洗表面过滤器过滤磷酸,脱色效果明显.

图4中的现象表明:2#滤膜材质粗糙,可连续运行7 h,冲洗时不易脱饼导致滤膜表面结垢现象严重,导致了滤膜运行时间较短;6#滤膜表面比较光滑,连续运行24 h后,滤膜表面垢层容易冲洗,可重复使用,考虑到湿法磷酸脱色过程中,滤膜材质

会对滤膜的使用周期产生影响,建议使用表面光滑的滤膜材质。



图 3 过滤前后稀磷酸的颜色变化

Fig. 3 The color change of before and after filtration of phosphoric acid

注:图中从左至右依次为 2# 滤膜脱色前磷酸;

2# 滤膜脱色后磷酸;6# 滤膜脱色前磷酸;6# 滤膜脱色后磷酸

3.2 不同孔径的滤膜对脱色效果的影响

自动反洗表面过滤器试验装置安装在磷酸罐区,原料为磷酸罐区澄清槽稀磷酸,连续运行自动

反洗表面过滤器试验装置 96 h,脱色工艺流程图如图 2 所示. 试验期间,测试了表面光滑但孔径不同的 3 种滤膜的连续运行时间,比较了这 3 种滤膜的脱色效果,脱色试验结果如表 3 所示。

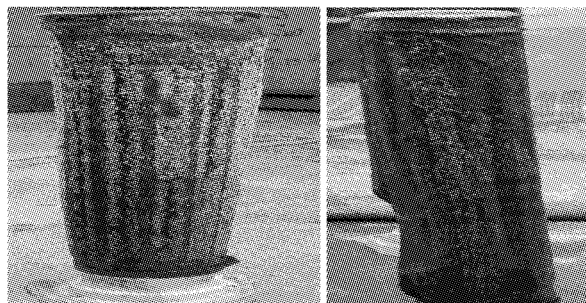


图 4 2# 滤膜和 6# 滤膜结垢现象对比

Fig. 4 The comparison of fouling phenomenon of filter membrane 2# and filter membrane 6#

注:图中左边滤柱上采用的滤膜为 2# 滤膜(连续运行 7 h);
右边滤柱上采用滤膜为 6# 滤膜(连续运行 24 h)

表 3 不同孔径的滤膜脱色试验结果

Table 3 The test result of decolorization of different aperture of filter membrane

滤膜	孔径/ μm	平均进液流量/ $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	平均出液流量/ $\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	环境温度/ $^{\circ}\text{C}$	运行时间/h
3# 滤膜	38~48	0.043	0.052	6~7	15
6# 滤膜	38~48	0.043	0.055	8~12	24
9# 滤膜	106	0.043	0.052	7~8	24

从表 3 可知,3#、6# 和 9# 滤膜的孔径依次变大,3#、6# 和 9# 滤膜表面光滑,但 3# 滤膜较 6# 滤膜厚. 从表 3 中可知,3# 滤膜可连续运行 15 h,6# 和 9# 滤膜可连续运行 24 h,说明自动反洗表面过滤器的运行时间与滤膜孔径和滤膜厚度有关系,即滤膜薄且孔径越大,其连续运行时间越长。

3# 和 6# 滤膜过滤后的酸液前后颜色变化比 9# 滤膜过滤后的酸液前后颜色变化大,如图 5 所示. 说明滤膜孔径越小,过滤后的磷酸颜色越浅,其原因是滤膜的孔径越小,截留在滤膜表面的固体颗粒物越多,透过滤膜的磷酸颜色就越浅。

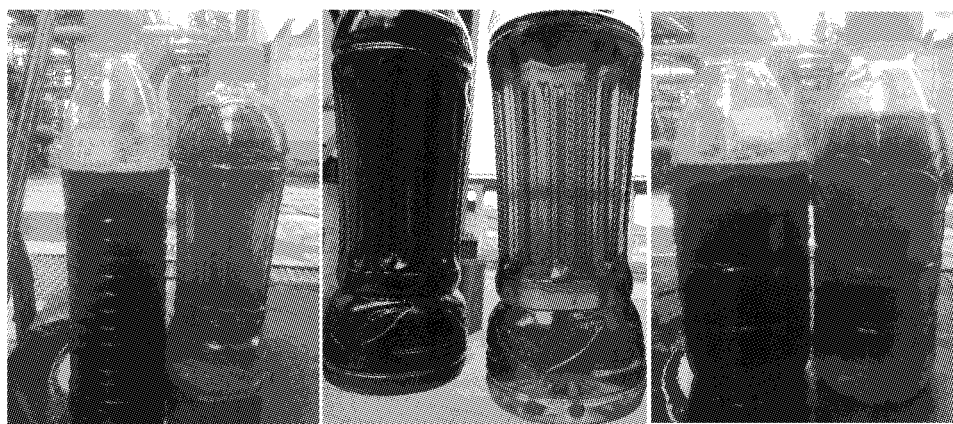


图 5 不同孔径的滤膜过滤前后酸液对比图

Fig. 5 The comparison of before and after filtration of phosphoric acid with different aperture of filter membrane

注:从左至右依次为 3#、6#、9# 滤膜过滤前后酸液

采用 6# 滤膜脱色运行的最初 3 个小时内色度变化如图 6 所示。

图 6 表明过滤后磷酸的色度值随过滤时间的

增长逐渐变小,最后其色度趋于稳定,究其原因因为过滤之初会有一些细小黑色固体颗粒穿过滤膜导致酸液颜色较深,过滤开始后颗粒会在孔道中迅

速发生“架桥现象”,可拦截直径小于孔道的细小颗粒,使滤液变得澄清。

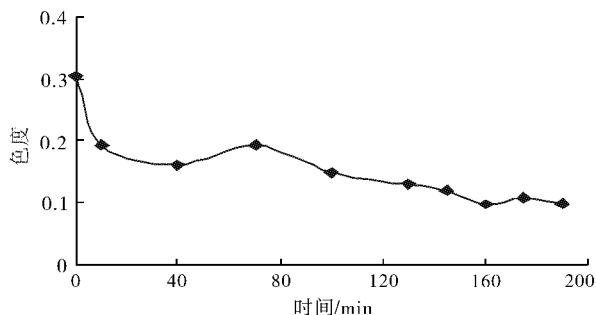


图6 6#滤膜运行的最初3个小时内色度变化图

Fig. 6 The chromaticity comparison of filter membrane 6# in the first 3 hours

注:图中0 min时磷酸为过滤前磷酸

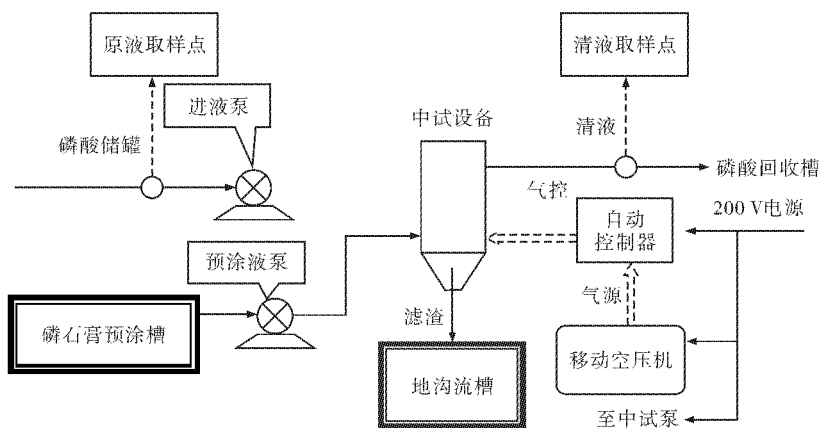


图7 磷酸罐区澄清槽稀磷酸脱色试验流程

Fig. 7 The flow chart of decolorization test of phosphoric acid in settler of Phosphoric acid tank

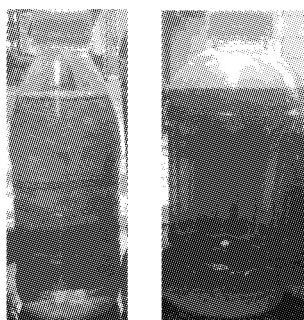


图8 未添加磷石膏预涂膜和添加磷石膏预涂膜后滤酸对比图

Fig. 8 The comparison of filter acid with precoat before and after

注:从左至右依次为6#滤膜预涂磷石膏过滤、6#滤膜过滤后的磷酸溶液

4 试验结论

通过本次湿法磷酸过滤脱色扩大性连续试验,我们可以得出以下结论:

1) 自动反洗表面过滤器可以脱除湿法磷酸中的黑色颗粒状物质,技术上可行。

2) 自动反洗表面过滤器所用滤膜材质应首选

3.3 磷石膏预涂滤膜对脱色效果的影响

自动反洗表面过滤器试验装置安装在磷酸罐区,原料为磷酸罐区澄清槽稀磷酸,连续运行自动反洗表面过滤器试验装置24 h。本阶段试验在过滤时添加了少量粉末状磷石膏预涂滤膜。试验流程如图7所示。

从图8中可看出,添加磷石膏预涂滤膜后进行过滤,稀磷酸颜色比未添加磷石膏预涂的稀磷酸颜色浅,其原因是磷石膏预涂在滤膜表面,磷石膏会在孔道中迅速发生“架桥现象”,截住直径小于孔道的细小颗粒。

表面光滑易清理的滤膜。

3) 本次试验选用了孔径大小不同的4种滤

膜,试验结果表明:滤膜的孔径大小影响过滤后的稀磷酸的颜色,滤膜孔径越小,过滤出来的稀磷酸颜色越浅;滤膜孔径越小,滤膜的连续运行时间变短。综合考虑,建议使用6#滤膜。

4) 滤膜预涂后,稀酸过滤效果更好。

致谢

衷心感谢陕西金禹科技发展有限公司提供的实验设备。

参考文献:

- [1] Masaki Nakatani, Method for Removing Organic Materials Dissolved in Purified Phosphoric Acid; US/1989/4820501[P]. 1989-04-11.
- [2] Earl E; Borchert J. Urban, Ray E. Barker. Method of Decolorizing Wet-Process Phosphoric Acid; US/1987/4643883[P]. 1987-02-17.
- [3] Masaki Nakatani, Tokuyama, Yoichi Hiraga et al. Method for removing organic materials from a wet process phosphoric acid; US/1985/814298, [P]. 1985-01-20.

- [4] 高晓荣,任广军. 糠醛渣对刚果红的吸附性能研究[J]. 当代化工,2008, 37(6): 575-578.
- [5] 刘飞,李天祥,李白玉. 高质量分数净化磷酸去除有机杂质的研究[J]. 化工矿物与加工,2009(5): 12-14.
- [6] 王家盛,张伟,王金铭,等. 北方磷矿生产湿法磷酸脱色及除铁研究[J]. 磷肥与复肥,2011(11):14-16.
- [7] 郭昌明,黎铨海,刘丽芬,等. 湿法磷酸一步法脱色脱氟工艺研究及其数据挖掘[J]. 广西大学学报:自然科学版,2010(6):378-383.
- [8] 陈亮,李军,钟本和. 浓缩湿法磷酸脱色研究[J]. 无机盐工业,2005(7):21-22.
- [9] 杨略,费斌,余响林,等. 改性活性炭用于湿法磷酸脱色的研究[J]. 当代化工,2011(1):38-40.
- [10] 侯炎学,黄华,郭荣伟. 用 HS 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(4):13-15.
- [11] 李燕凤,李军,任永胜,等. 预分散溶剂萃取用于浓缩湿法磷酸脱色[J]. 无机盐工业,2007(7):33-35.

Expanding research of filtration and decolorization of wet process phosphoric acid

JIANG Zhen-sheng, LI Ling, TONG Hong-yu

(Hubei Dayukou Chemical Ltd, Zhongxiang 431910, China)

Abstract: In the production of wet process phosphoric acid, phosphate rock which contains organic matter and concentrate organic flotation reagent was carbonized while extracted by sulphuric acid, which caused the phosphate acid into black, and then affected the subsequent product color. To solve a company problem that the wet process phosphoric acid was black, automatic backwash surface filter was used for filtering the decolorization of wet-process phosphoric acid, and its feasibility for wet-process phosphoric acid bleaching was verified. The effects of membrane material on the decolorization cycles and the membrane pore size and phosphogypsum predeposited membrane on the decolorization were studied. The results show that black granular material in wet process phosphoric acid can be effectively removed by automatic backwash surface filter, which causes the color of wet process phosphoric acid lighter; the color of decolorization phosphate becomes lighter and the running time becomes shorter with the smaller membrane pore size; the 6 # membrane with smoothly surface and easy to clean should be used; the filtering effect of percoating is better than the filtering effect without precoating.

Key words: wet process phosphoric acid; decolorization; automatic backwash surface filter

本文编辑:陈小平