



[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91112834.4

[51] Int.Cl⁵

C01B 25/22

[43] 公开日 1992年8月19日

[22]申请日 91.12.31

[30]优先权

[32]90.12.31 [33]US [31]636,254

[32]91.12.17 [33]US [31]808,641

[71]申请人 磷酸盐工程及建设公司

地址 美国佛罗里达州

[72]发明人 W·R·埃里克森

L·E·布法德

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨厚昌

C01B 7/19

说明书页数: 19 附图页数: 4

[54]发明名称 由磷酸盐岩和氟硅酸生产磷酸和氟化氢的方法

[57]摘要

使氟硅酸与磷酸盐岩反应以湿法生产磷酸和氟化钙,然后使氟化钙与硫酸反应以生成氟化氢和硫酸钙。从磷酸中汽提氟化氢,以无水氟化氢或浓氢氟酸的形式回收,或与水合铝反应生成氟化铝,与碳酸钠反应生成氟化钠/氟氢化钠;或与氨反应生成氟化铵/氟氢化铵。

<17>

权 利 要 求 书

1. 一种用磷酸盐岩和氟硅酸 (F S A) 作原料生产磷酸和氟化氢的方法, 该方法包括下列步骤: A. 使磷酸盐岩和 F S A 一起反应生成含磷酸、氟化钙、二氧化硅和未溶解磷酸盐岩的反应浆料;

B. 使磷酸和氟化钙与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离;

C. 使磷酸和氟化钙与足量的硫酸混合, 将氟化钙转化成氟化氢和硫酸钙; 和

D. 以浓氟化氢溶液或无水氟化氢形式回收氟化氢。

2. 按权利要求 1 的方法, 其中磷酸盐岩含有相对于 F S A 中氟超过化学计量的钙。

3. 按权利要求 2 的方法, 其中原料中所含的 F S A 量约为 20—30% (以重量计), 并且该磷酸盐岩原料是一种湿磷酸盐岩浆料。

4. 按权利要求 2 的方法, 其中原料中的磷酸盐岩是干磷酸盐岩, 并且原料中 F S A 含量最好不低于 17% (重量)。

5. 按权利要求 2 的方法, 其中磷酸盐岩是固体含量至少为 70% 的湿磷酸盐岩浆料, 并且原料中 F S A 含量通常大于 20% (重量)。

6. 按权利要求 2 的方法, 其中将足够量的磷酸盐岩与 F S A 反应以生成一种浆料, 该浆料中的氟转化成氟硅酸钙, 并且将浆料保持足够长的时间, 使氟硅酸钙转化成氟化钙和二氧化硅。

7. 按权利要求 6 的方法, 其中浆料反应时间至少约为 1 小时, 以使氟硅酸钙转化成氟化钙和二氧化硅, 并在至少 90°C 加热该浆料。

8. 按权利要求 7 的方法, 其中将浆料加热到约 100°C。

9. 按权利要求 7 的方法, 其中通过过滤, 使磷酸和氟化钙与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。

10. 按权利要求7的方法，其中将反应浆料至少引入一个离心机，在离心机中将磷酸和磷酸/氟化钙混合物与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。

11. 按权利要求2的方法，其中磷酸和氟化钙在结晶器中与硫酸混合，以生成一种浆料，然后过滤该浆料，使硫酸钙与磷酸和氟化氢分离。

12. 按权利要求11的方法，其中，对结晶器内浆料抽真空，从而增加氟化氢的回收量。

13. 按权利要求11的方法，其中使空气通过磷酸和氟化氢浆料，从中汽提氟化氢。

14. 按权利要求13的方法，包括使含有氟化氢的气流通过涤气器，在涤气器中除去氟化氢，使空气返回磷酸和氟化氢浆料中以汽提更多的氟化氢，从而形成密闭回路。

15. 按权利要求11的方法，包括使氟化氢与磷酸分离，然后将磷酸送到磷酸厂的附加步骤。

16. 按权利要求2的方法，包括在回收浓氟化氢之前以氟化氢蒸气的形式从磷酸中汽提氟化氢的附加步骤。

17. 按权利要求2的方法，其中磷酸和氟化钙在结晶器内与硫酸混合以生成一种浆料，其中硫酸的含量超过将磷酸和氟化钙转化成氟化氢、硫酸钙和一种弱磷酸所需的量。在从浆料中汽提氟化氢以后，将得到的浆料送到普通磷酸生产厂反应器。

18. 按权利要求17的方法，其中加热浆料以保持110—140°C的温度。

19. 按权利要求2的方法，其中在高温和加压条件下，在管式

反应器中使磷酸和氟化钙与硫酸混合生成一种混合物，然后使该混合物闪蒸入分离器。

20. 按权利要求2的方法，其中通过蒸馏将氟化氢蒸气处理成浓度至少为70%的氟化氢溶液或无水氟化氢，在蒸馏器中加入硫酸以吸收水，然后使水与硫酸分离，并将硫酸再循环。

21. 按权利要求20的方法，其中将氟化氢蒸气处理成浓度为70—90%的氟化氢溶液或无水氟化氢。

22. 按权利要求2的方法，其中在约100°C，在分批加料的一个反应器或多个反应器中使磷酸盐岩和FSA反应，反应器装有回流冷凝器以避免氟硅酸损失。

23. 一种用磷酸盐岩和氟硅酸(FSA)原料生产氟化氢和磷酸的方法包括下列步骤：

A. 使以磷酸盐岩的磷酸三钙和碳酸钙组分存在的超过化学计量的钙与氟硅酸中的氟反应以生成含磷酸、氟化钙、二氧化硅和未溶解磷酸盐岩的反应浆料；

B. 使磷酸和磷酸/氟化钙浆料与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离；

C. 使磷酸和氟化钙浆料与足量硫酸混合以使氟化钙转化成氟化氢和硫酸钙；和

D. 以浓氟化氢溶液或无水氟化氢形式回收氟化氢。

24. 按权利要求23的方法，其中磷酸盐岩与FSA的反应温度最低为90°C。

25. 按权利要求23的方法，其中用离心方法，使磷酸和氟化钙与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。

26. 按权利要求23的方法, 其中用过滤方法使磷酸和氟化钙与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。

27. 按权利要求23的方法, 其中将磷酸盐岩和FSA的反应产物从反应器加到真空过滤器或离心机中, 在那里将磷酸和胶状氟化钙与二氧化硅和未溶解的磷酸盐岩分离。

28. 按权利要求23的方法, 其中磷酸盐岩和FSA至少反应约1小时。

29. 按权利要求23的方法, 其中用自然沉降方法使未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅与磷酸和氟化钙分离。

30. 按权利要求23的方法, 其特征为通常在室温下, 使FSA和第一部分磷酸盐岩在第一反应器中混合, 然后在高温下使得到的混合物与附加的磷酸盐岩在第二反应器中混合以生成反应浆料。

31. 按权利要求30的方法, 其中在第一反应器中, 使足量的磷酸盐岩与FSA混合, 将氟转化成氟硅酸钙, 然后加入足量的附加磷酸盐岩, 使氟硅酸钙转化成氟化钙和二氧化硅。

32. 一种用磷酸盐岩和氟硅酸(FSA)原料生产磷酸的方法包括下列步骤:

A. 使磷酸盐岩和FSA一起反应生成含有磷酸、氟化钙、二氧化硅和未溶解的磷酸盐岩的反应浆料, 并且在浆料中最初含有对氟而言超过化学计量的钙;

B. 使磷酸和氟化钙与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。

C. 回收磷酸。

33. 按权利要求32的方法, 其中使足量的磷酸盐岩与FSA反应, 生成一种浆料, 在该浆料中氟被转化成氟硅酸钙, 使该浆料保

持足够长的时间，使氟硅酸钙转化成氟化钙和二氧化硅。

34. 按权利要求33的方法，其中，该浆料至少反应约1小时，以使氟硅酸钙转化成氟化钙和二氧化硅，并将该浆料至少加热至90℃。

35. 按权利要求34的方法，其中将该浆料加热至约100℃。

36. 按权利要求33的方法，其中原料中FSA含量约为20—30%（重量），并且磷酸盐岩原料为湿磷酸盐岩浆料。

37. 一种用磷酸盐岩和氟硅酸（FSA）原料生产氟化氢的方法，该方法包括下列步骤：

A. 使以磷酸盐岩的磷酸三钙和碳酸钙组份存在的超过化学计量的钙与氟硅酸中的氟反应，生成一种含磷酸、氟化钙、二氧化硅和未溶解磷酸盐岩的反应浆料；

B. 使磷酸和氟化钙与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离；

C. 使磷酸和氟化钙与足量硫酸混合，将氟化钙转化成氟化氢和硫酸钙；

D. 以氟化氢蒸气的形式，以磷酸中汽提氟化氢；

E. 使氟化氢蒸气与涤气液相接触以生成沉淀的盐，该涤气液选自三水合氧化铝、铝酸钠、硫酸铝、氢氧化钠、碳酸钠和氨的溶液；和

F. 然后分离已沉淀的盐，并使涤气液再循环。

38. 按权利要求12的方法，其中在结晶器中使磷酸和氟化钙与硫酸混合，生成一种浆料，然后过滤该浆料，使硫酸钙与磷酸和氟化氢分离。

说 明 书

由磷酸盐岩和氟硅酸生产磷酸和氟化氢的方法

本申请是发明名称为“由磷酸盐岩和氟硅酸生产磷酸和氟化氢的方法”，申请日为1990年12月31日，申请号为07/636254的专利申请的部分连续申请。

本发明涉及一种用氟硅酸、磷酸盐岩和硫酸湿法生产磷酸和氟化氢和/或氟化物盐的方法。在本发明方法中，使氟硅酸与磷酸盐岩反应，以得到磷酸和氟化钙，然后在结晶器中使氟化钙与硫酸反应生成石膏浆液。过滤石膏浆液，可得到弱磷酸溶液和氟化氢。对所得到的溶液进行处理以去除氟化氢，然后使氟化氢浓缩和/或将其转化成氟化物盐；同时除去磷酸或将其输送到与湿法生产磷酸系统有关的普通磷酸生产反应器。在以常规方法湿法生产磷酸工业中，利用已输送到普通磷酸生产反应器中的弱磷酸可增加磷酸产量。

工业上湿法生产磷酸是在反应器内，在磷酸和硫酸钙（石膏）介质中使磷酸盐岩与浓硫酸发生化学反应。在真空条件下过滤所得到的磷酸石膏浆液，以使液体磷酸产物与石膏固体废物相分离。对石膏过滤物进行两级或多级逆流洗涤，以最大限度回收水溶性 P_2O_5 。使洗涤用水和回收的酸返回反应器以控制酸浓度和固体百分比。该反应器具有在石膏晶体成核作用和生长必要条件使磷酸盐岩与硫酸接触和反应的装置。

上述反应在一个或多个容器中进行，每个容器由一个或多个搅拌室构成。该方法基于这样的原理：使磷酸盐岩和硫酸加入磷酸和石膏大循环物料，使整个反应物料浓度均匀，反应物料温度恒定，并具有

合适的晶体生长保留时间，以便得到最高的化学反应和过滤效率。所得到的滤液或含溶解杂质的产物酸再进行蒸发处理，以生产用于销售的更浓的酸或生产其它的磷酸盐肥料产品。

磷酸盐岩主要由磷酸三钙 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、碳酸钙 (CaCO_3) 和氟化钙 (CaF_2) 组成，与磷酸盐岩反应除生成磷酸和石膏外，还产生二氧化碳 (CO_2) 和氟化氢 (HF)。二氧化碳从工艺过程中放出，而氟化氢与硅或砂反应，富集后留在磷酸盐岩中以生成四氟化硅 (SiF_4)。

氟在反应步骤中以四氟化硅的形式析出，在后续的浓缩步骤中以四氟化硅和氟化氢的形式析出。湿法生产的粗磷酸中氟的分布如下：

	<u>占总 F 含量的 %</u>
1. 石膏	10—20
2. 反应器排放物	10—25
3. 浓缩过程中产生的蒸汽	40—60
4. 浓缩的产物酸	10—20

在常规方法中，反应过程中析出的氟化物通常被池水吸收，以限制工艺过程中排放的氟化物量，从而使其符合现有环保标准。浓缩过程中放出的氟可以氟硅酸 (H_2SiF_6) 形式回收或被池水吸收，该池水用于冷凝蒸发过程中释放的水蒸汽。

以氟硅酸形式回收氟的磷酸生产厂家为数不多。这是由于氟硅酸的需求量比较小，人们只是将氟硅酸或其钠盐、硅氟化钠 (Na_2SiF_6) 用于氟化饮用水、制造冰晶石和氟化铝。

由于需求量小，磷酸湿法生产过程中放出的氟大部分被吸收在冷却水池中。从池水中放出的氟当它再回到冷却池时会导致氟污染问题。

对于回收氟硅酸的生产厂家来说，冷却池中氟浓度至多约为 4 0 0 0 P P m，而对于不回收氟硅酸的厂家来说，冷却池中氟浓度约为 2 5 0 0 0 P P m。由此可估计每天每英亩冷却池水面约释放 2—2 0 磅氟。通常冷却池大小为 1 0 0—5 0 0 英亩，因此，向大气排放的非点氟源是值得注意的。

为克服氟污染物的排放对环境的污染问题，本申请的发明人为消除磷酸生产厂的氟污染设计了一个封闭回路系统，并取得了专利，如美国专利 U S 3 8 1 1 2 4 6 所述（该专利的内容已列入本文参考文献中）。去除氟的封闭回路系统基本上包括一个工艺，该工艺包括用吸收氟蒸汽的含水液体在涤气器中与蒸汽相接触，冷却磷酸生产工序，特别是磷酸真空蒸发器产生的蒸汽。在该工艺中，间歇回收副产品氟硅酸而将剩余的酸循环。然而，如上所述，由于对氟硅酸的需求量有限，因此还必须将回收的酸贮存或进行处理。

在 Nineuil 的 U S 4 5 5 7 9 1 5（发明名称为“磷酸的生产”）中公开了氟硅酸的另一种用途。在该专利中，使磷酸与氟硅酸混合，然后在磷酸生产用该酸与磷酸盐岩反应。令人遗憾的是，该工艺要求氟硅酸始终与磷酸混合，从而增加了与磷酸制造工艺有关的设备投资。现有技术中另一相关参考文献是 Ernest Winter 的 U S 2 6 3 6 8 0 6，发明名称为“磷酸盐岩的酸化”。

现有技术中还提出利用氟硅酸生产磷酸的其它方法，然而这些方法均不能在生产磷酸的同时成功地去除氟化物，使它在工业上以氟化氢的形式加以利用。在 G B 2 0 9 4 2 8 2 A 中公开了一种方法，该方法使磷酸盐岩与氟硅酸反应，将该磷酸盐岩所含的磷酸盐和氟溶于浆液中，过滤该浆液可得到氟硅酸钙残余物和产物磷酸。用一部分

磷酸、硫酸和水进一步处理氟硅酸钙，以再生成氟硅酸。

在Hachenbleikner的US 13 133 79中公开了一种生产磷酸的方法，该方法包括用稀氢氟硅酸和含凝胶状氢硅酸的氢氟酸的混合物与细磨的磷酸盐岩反应。该专利认为，用该方法生产的稀磷酸易于从不溶性物料中过滤出来。然而，如Winter的US 263 6806中讨论指出，经测定表明，这种过滤是不可能的。Hachenbleikner的专利也未提及回收氟化物，并进一步处理以生成氟化氢。

Miller的US 272 8634公开了一种由酸化的磷酸盐岩放出的氟的回收方法。在该方法中，使氟硅酸与氨反应，然后不溶性二氧化硅易与可溶性氟化铵分离。因此，该方法仅与处理过程中氨的用法有关，并未意识到不溶性二氧化硅实际上能与固体氟化物盐，如氟化钙分离，在用氟硅酸和磷酸盐岩湿法生产磷酸时，以实现最大限度的回收氟化氢。

与用氟硅酸和磷酸盐岩湿法生产磷酸及回收氟化氢相关的其它专利是Nineui的US 455 7915，Eipeltaner的US 382 5655和Winter的US 263 6806。

本发明涉及一种湿法生产磷酸的方法，该方法分二步进行，先使磷酸盐岩与氟硅酸反应，接着以氟化氢形式回收氟。在第一步中，使干磷酸盐岩与氟硅酸(FSA)一起反应，以生成含磷酸、氟石、二氧化硅和未溶解的磷酸盐岩的混合物。为使FSA中的所有的氟都转化成氟化钙，从而最大限度以氟化氢形式回收氟，必须在起始反应浆料中加入超过化学计量的钙(如该方法的溶解效率所示，加入的钙作为磷酸盐岩的磷酸三钙和碳酸钙成分)。通常，在原料FSA溶液中，

每磅氟约需要 1.2 磅含非氟化物的钙。使得到的反应浆料过滤或离心，以使磷酸和氟化钙与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。接着将产品滤液和洗滤液送去贮存。认为二氧化硅与氟硅酸中所含氟的分离涉及反应浆料中生成的任何氟硅酸钙的水解。由于这种水解作用，在对浆料进行过滤或其它机械分离处理前，可将该反应浆料放置预定时间或使其冷却以进一步加速不溶性二氧化硅与不溶性氟化钙的分离。在某些情况下，对产品要求不高，起始浆料的处理可分批进行，因此无需机械分离，不溶性二氧化硅最终将从溶液中沉降出来。

在第二步反应中，使磷酸和氟石 (CaF_2) 的混合物与硫酸反应，以使氟化钙转化成氟化氢和石膏。然后过滤得到的浆料，除去不溶性石膏，剩下磷酸和氟化氢溶液。然后从磷酸中气提分离氟化氢，用蒸馏方法，以浓氟化氢溶液或无水氟化氢形式加以回收。与氟化氢分离的磷酸进一步处理以生成更浓的磷酸，可销售或用于生产磷酸盐肥料产品。

在起始原料中 FSA 浓度一般为 20—30%，但对于磷酸盐岩而言，不低于约 17%，对湿磷酸盐岩而言，不低于 2.0%。若采用更高浓度的 FSA ，可用固体含量约为 70% 的湿磷酸盐岩浆料代替干磷酸盐岩原料（如优选实施方案所述）。作为另一个实施方案，将石膏或磷酸/石膏浆料加到含有磷酸、氟化钙、未溶解矿石和二氧化硅的浆料中。然后过滤得到的浆料，以从磷酸中除去氟化钙。在该实施方案中，提高过滤速率，不回收氟化钙以进行进一步处理。

进行第一步反应的另一种方法是，用添加水调节浆料的比重，使反应浆料离心，将磷酸和胶状氟化钙混合物与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。在该方法中，在后续的离心分离过程中回收氟化钙最合

适。

作为本发明方法的另一个实施例，在第二步中，将过量的硫酸（超过将氟化钙转化成氟化氢和硫酸钙所需的硫酸量）加到磷酸和氟石的混合物中。加入过量硫酸可降低氟化氢在磷酸中的溶解度，有助于从磷酸中汽提所有的氟化氢。然后将该浆料从结晶器加到用于湿法生产磷酸的普通磷酸生产反应器中，以回收过量的硫酸。将弱磷酸导入主反应器可增加传统工艺中的磷酸产量。

进行第二步反应的另一种方法是，在高温和加压条件下，在管式反应器中，使磷酸和氟化钙与硫酸进行反应。使反应物料快速进入分离器，并回收氟化氢/水蒸汽。将磷酸、石膏和硫酸送入普通磷酸生产反应器。

本发明主要目的是通过磷酸盐岩和氟硅酸反应，其中的氟以氟化氢形式回收，以湿法生产磷酸。

本发明还有一个目的是提供一种湿法生产磷酸的方法，该方法能使生产厂家降低磷酸生产总成本同时，明显减少污染环境的氟排放量。

图 1 表示本发明通过磷酸盐岩和氟硅酸反应湿法生产磷酸的方法中优选的第一步流程图，虚线表示本发明另一种实施方案。

图 1 A 表示另一种实施方案的第一步流程图，其中磷酸盐岩和氟硅酸分批进行反应。

图 2 表示本发明生产氟化氢方法的优选的第二步反应的流程图，虚线表示另一种实施方案。

图 3 为湿法生产磷酸的第一步工艺的另一种实施方案的流程图。

图 4 为本发明方法第二步的另一种实施方案的流程图。

图 5 为本发明方法第二步的再一种实施方案的流程图。

图 6 为从本发明第二步反应中回收氟化氢的工艺流程图。

图 7 为从本发明第二步反应中回收氟化氢的另一种方法的工艺流程图。

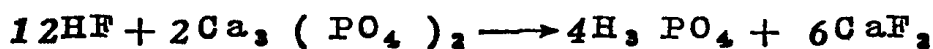
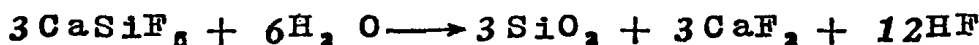
参看图 1，将浓度为 17—30% 的氟硅酸 (FSA) 引入反应器，在处理干磷酸盐岩时，FSA 浓度不低于约 17%，在处理湿磷酸盐岩时，FSA 浓度不低于 20%。反应器 10 的温度至少保持约 90°C，通常约为 90—110°C，反应器可装有混合或搅拌装置 (12)。通过如 13 所示的反应罐周围的压力蒸汽管加热反应器。如 15 所示，开始将磷酸盐岩引入反应器 10。在反应罐中，使混合物至少搅拌 30 分钟。溢出部分经管 18 进入过滤料罐 19 (该罐起平衡缓冲作用)，使物料在反应器内保持恒定水平。在反应器中，氟被转化成非挥发性形式，从而消除了磷酸生产过程中氟化物的析出。

在本发明方法中，氟硅酸与磷酸盐岩反应，最后生成氟化钙/二氧化硅浆料。以前磷酸盐岩和氟硅酸反应中所用钙与氟化物的化学计量比通常低于 1。现在我们已确定该化学计量比必须大于 1。由于该比率增加，留在反应器浆料中可溶性二氧化硅的量减少。用反应器产物中可溶性二氧化硅的含量可表示氟硅酸中的氟向不溶性氟化钙沉淀的转化量。通常在使用浓度下，氟硅酸钙能很好的溶于磷酸中。因此，由于可溶性二氧化硅的量减少，氟硅酸钙的量也相应减少，反应趋于完全，结果生成不溶性氟化钙。在优选实施例中，在原料 FSA 中，每磅氟需要约 1.2 磅含非氟化物的钙。在本发明方法中，磷酸盐岩含有超化学计量的钙，这种钙为矿石的磷酸三钙和碳酸钙组份。

据推测，氟硅酸中氟变成氟化钙的转化是所有生成的氟硅酸钙水解的中间步骤。如果在反应相中生成了中间化合物氟硅酸钙，在最终

产物中又检测不到氟硅酸钙，可以相信氟硅酸钙水解成二氧化硅和氟化钙。

在本发明方法中， SiO_2 来自浸蚀磷酸盐岩的氟硅酸中所含的二氧化硅。在水解步骤中，氟硅酸钙按下列化学式水解成 SiO_2 、氟化钙和氟化氢：



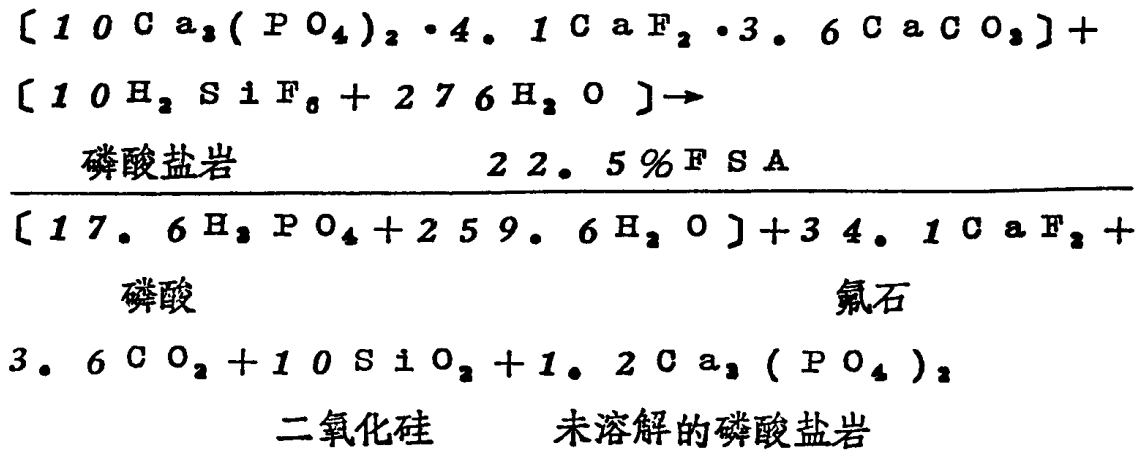
从该反应可以看到，氟硅酸钙水解可生成 SiO_2 、氟化钙和氟化氢。该氟化氢与磷酸盐岩反应以生成磷酸和氟化钙。就这样氟硅酸钙可转化成 SiO_2 和氟化钙，并且在该方法中还生成磷酸。

应将反应器浆液放置足够长时间，以使氟硅酸钙水解成二氧化硅和氟化钙。一般来说，应将浆液在反应器 10 或平衡缓冲罐 19 中保持约 1 小时。

然后用泵 20 将含有磷酸、氟化钙、未溶解磷酸盐岩和二氧化硅的浆料从平衡缓冲罐 19 泵入真空过滤器或离心机 (21)，在 21 中磷酸和胶状氟化钙与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。将洗液经 22 通过过滤器进行 2 或 3 次逆流洗涤，以保证最大限度的回收磷酸和氟化钙。

将产物滤液和洗滤液合并，送入中间储罐 24。滤饼可进行处理，或根据需要贮存。

如图 1 所示和所述的本发明方法的第一步中，磷酸盐岩与 FSA 按下列化学式反应：



虽然在该方法的第一步可用干磷酸盐岩得到贮存在24中的滤液，然而，若该方法中FSA原料的最低FSA浓度保持在20%，则可用固体含量约为70%的湿磷酸盐岩浆料代替干磷酸盐岩。这样可保证反应物料含有适量的水份，从而避免生成不能过滤的胶状二氧化硅固体。

如图1所示的虚线，它说明该方法第一步的变更，经管线30将石膏（以石膏或磷酸/石膏浆液形式）加入过滤料罐19中，以有助于将氟化钙从磷酸中过滤出来。在该方法中，一旦用泵20将浆料泵入真空过滤器21，只有磷酸被除去，而氟化钙仍留在未回收的浆料中。

与上述工艺的第一步相反，磷酸盐岩和氟硅酸可在二级反应器中进行反应。如图1A所示，将与上述浓度相同的FSA引入二级反应器10'和11'。反应器10'保持在室温左右，并装有一个混合或搅拌装置（12'）。二级反应器借助于环绕反应罐的压力蒸汽管13'，通常保持约90—100℃的高温。该二级反应器也装有一个搅拌装置（14'）。起初将一部分干磷酸盐岩经管15'引入第一级反应器10'。加入足量的干磷酸盐岩，在室温下使FSA转化

成氟硅酸钙和磷酸。在第一级反应罐中搅拌该混合物 1—2 小时。溢出部分经管 16' 送入第二级反应器，以使物料在第一级反应器中保持恒定水平。在第一级反应器中，将氟转化成不挥发形式，以免生产磷酸的后续过程中排出氟化物。经管 17' 将第二部分干磷酸盐岩引入第二级反应器中，在该反应器中磷酸盐岩与第一级反应器的溢流部分作用，生成附加的磷酸、氟化钙和二氧化硅。

将附加的磷酸盐岩加入第二反应器，可保证钙（以磷酸盐岩的磷酸三钙和碳酸钙组份形式）的量超过化学计量，从而确保通过水解使氟硅酸钙转化成氟化钙和二氧化硅（如上所述）。在该方法的第二级反应器中滞留时间为 1—2 小时，然后经管 18'，将浆料送入储罐 19'，在 19' 中浆料冷却，使二氧化硅沉淀出来。

用泵 20' 将磷酸和胶状氟化钙选择性泵入储罐 24'，将未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅抽出以进行处理。

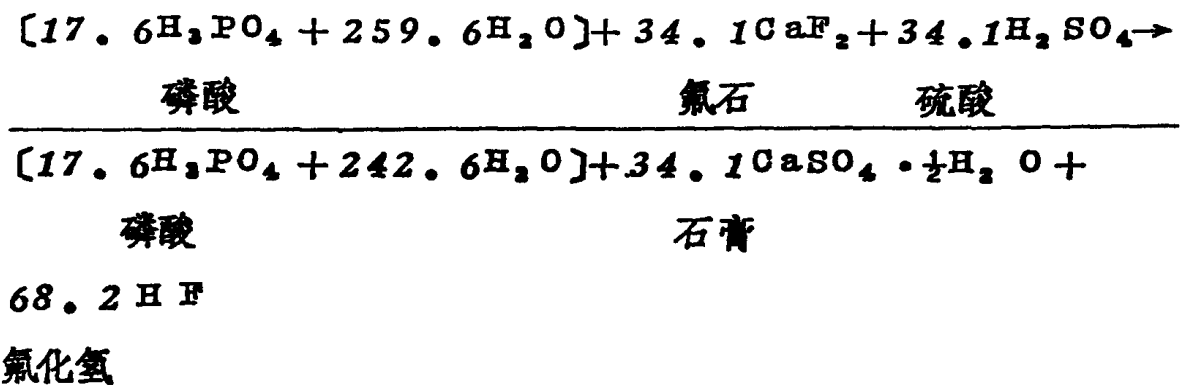
对于上述的一级和二级反应器系统，另一种方法可用一批或二批加料的反应器系统，可将磷酸盐岩和氟硅酸同时加入反应器，该反应器的温度至少保持约 90℃，最好为 100℃，并装有一个混合或搅拌装置。该反应器可增加一个回流冷凝器，以防氟硅酸损失，从而使反应器物料中保持合适的钙氟比。可是，如达到钙过量，即，如果磷酸盐岩含有超过化学计量的钙（以磷酸盐岩的磷酸三钙和碳酸钙的形式），那么氟不会从反应器逸出，因此，无需使用回流冷凝器，也不需要昂贵的涤气器来减少氟的排放。

参见图 2，更详细地说明本发明方法的第二步反应。在该步中，通过管线 31 从中间储罐 24 或 24' 收集含有 10—20% P_2O_5 和 20—50% 氟化钙的磷酸，并将其引入结晶器 32 中。经管 33

将硫酸加到结晶器 3 2 中，使其与氟化钙反应，从而生成氟化氢和石膏。将得到的磷酸/氟化氢/石膏浆料经管 3 4 送入真空过滤器 3 5，在 3 5 中，液体磷酸与固体石膏分离。分离后的固体石膏经管 3 6 送去贮存或处理。为使水溶性 P_2O_5 和氟化氢的回收率达最大值，可经管线 3.7，在石膏过滤器中进行 2 或 3 次逆流洗涤。将洗涤水与回收的酸一起经管 3 8 送入普通磷酸生产反应器。

在 3 9 中抽真空，以提高氟化氢的去除率。经管 4 0 从结晶器中回收汽提的氟化氢/水蒸汽，然后送入普通的蒸馏器 (4 1) 以生成浓度至少为 70% 的氟化氢溶液或无水氟化氢。更浓的溶液或氟化物可高达约 90%。

如图 2 所示和所述的本方法第二步，磷酸和氟石按下列化学式与硫酸反应：



该第二步反应最好在 $120^{\circ} - 130^{\circ}C$ 温度下进行，该温度低，足以防止三价磷氟化物的生成，该三价磷氟化物易于汽化，并且能污染从反应器或结晶器回收的氟化氢蒸汽。滞留时间可以改变，但一般为 0.5—1 小时。采用本发明方法，在收集到的氟化氢蒸气中磷含量为 50—100 PPM，而氟含量为 64%。通常需要向结晶器加入过量的硫酸，以使反应器浆料中游离 SO_4 含量约为 65%。

举例来说，将氟化钙和磷酸浆料以每分钟10克的速率送入反应器或结晶器32中。该浆料组成为钙30.04%、氟25.4%、 P_2O_5 12.1%、二氧化硅0.143%和 SO_4 0.512%。将工业用98%硫酸以每分钟19—21克的速率加到结晶器中。

在125°C的温度下操作反应器，滞留时间约为30分钟，改变硫酸加入速率，使反应器中游离 SO_4 含量保持65%。将来自该连续反应器的蒸气送入水涤气塔，该塔预先装有固定量的去离子水，氟化氢蒸气通过该水直到在水涤气塔中氟化氢浓度高于65%。涤气塔水最终实际分析结果表明含67.6%氟化氢、0.0047% P_2O_5 、0.66%二氧化硅和少于0.005%的 SO_4 。物料平衡计算表明，在操作过程中，离开反应器的蒸气中氟化氢的实际含量约为92%。

图2的虚线部分更详细地公开了本发明的第二步反应的第二种实施方案。在该实施方案中，过量的硫酸经管33加入到结晶器32中。该硫酸加入量高于将结晶器内氟化钙转化成氟化氢和硫酸钙所需的量。最好与氟化钙相比，需要约2.5倍化学计量的硫酸。添加硫酸可降低氟化氢在磷酸中的溶解度，有助于从磷酸中汽提所有的氟。然后将含有弱磷酸溶液的结晶器浆料经管线42送到普通磷酸生产反应器(43)以回收过量的硫酸。引入反应器43的弱磷酸会增加分立的普通工艺中磷酸的产量。然后，将由氟化钙形成的石膏与普通磷酸生产反应器产生的石膏一起用下流式石膏过滤器(未示出)进行过滤。采用该方法，可增加分立的普通磷酸生产反应器中磷酸的产量。

在如图3所示的第一步反应的另一变化方案中，将来自反应器(10)的浆料与水混合，以控制该浆料的比重。将来自平衡缓冲罐

19的浆料泵入离心机，使磷酸和胶状氟化钙混合物与未溶解的磷酸盐岩和二氧化硅分离。经管52回收磷酸和氟化钙混合物。从离心机(50)中分离得到的固体与搅拌罐(53)中的水混合，或与再循环磷酸混合，然后泵入第二个离心机(54)，回收附加量的胶体混合物。该固体经管55送去处理，而将氟化钙和磷酸的胶体混合物送入储罐24。

参见图4，在第二步反应的第二种变化方案中，硫酸、磷酸和氟化钙的反应可在管式反应器(60)中进行。该管式反应器在高压和高温下操作，当反应物料闪蒸进入常压或真空分离器(61)时，可增加氟化氢蒸汽的挥发。使氟化氢水蒸汽冷凝，在普通蒸馏器(62)中作进一步处理。然后，经管63将磷酸、石膏和硫酸送入磷酸反应器，以回收 P_2O_5 和硫酸盐，并分离硫酸钙。

第二步反应的第三种变化方案是在结晶器32中吹扫空气以汽提氟化氢使与反应物料分离。将空气冷却，以冷凝氟化氢和水蒸汽，用普通蒸馏方法作进一步处理。该空气冷却系统是密闭回路系统，将已冷却的空气再循环通过结晶器，从而能完全回收汽提的氟化氢而不必将该气体冷至很低温度，以使排入大气的空气无氟化物污染。用空气汽提，有可能使溶液中氟化氢含量降至0.001%以下。

第二步反应的另一变化方案是将天然存在的氟化钙(氟石)加到磷酸/氟化钙浆料中，以增加氟化氢的产量(相对于磷酸厂的 P_2O_5 生产能力而言)。

另外，如图5所示，可用氟石完全取代磷酸/氟化钙浆料。在该变化方案中，来自管线31'的氟石在罐65中用水使其变成浆料，然后在结晶器32'中与来自管线33'的硫酸反应。在该方案中，

经过滤器 3 5' 过滤后，在蒸发器 6 6 中使氟化氢和石膏与酸分离后，还可通过蒸发浓缩过量的硫酸。然后经管 6 7 将该酸循环到第二步反应，从而形成封闭回路。

参见图 6，通过蒸馏，如在图 2 所示的蒸馏柱 4 1 中，将经过冷凝从氟化钙与硫酸在磷酸存在下的第二步反应中回收的氟化氢和水的溶液处理成至少为 7 0 %（有可能高达 9 0 %）的氟化氢溶液或无水氟化氢。由于氟化氢和水会形成共沸混合物，必须使蒸汽汽提和用共沸物破坏剂（例如经管 7 0 引入 8 0 % 硫酸）精馏相结合，以便回收所有蒸馏得到的氟化氢（以浓缩形式）。接着在蒸发器 7 1 中通过蒸发除去硫酸中吸收的水分。然后使浓缩的硫酸返回蒸馏柱（4 1），以形成密闭回路。

如图 7 所示的汽提氟化氢工艺的第二种变化方案中，使氟化氢蒸气在绝热涤气塔（8 0）中与循环涤气溶液接触，形成不溶性氟化物盐。使含有试剂（8 4）如三水合氧化铝、铝酸钠、硫酸铝、氢氧化钠、碳酸钠或氨的涤气溶液与氟化氢蒸汽反应以沉淀氟化物盐（8 5），如氟化铝、冰晶石、氟化钠、氟氢化钠、氟化铵或氟氢化铵。使该溶液通过过滤器 8 1，使盐与该循环溶液分离。然后将剩余的溶液送入配制罐 8 2，以再生而重新利用。在冷却器 8 3 中，使离开涤气器后的蒸气冷至室温，去除水蒸汽。然后再循环至磷酸/氟化氢溶液如结晶器 3 2 中，以从该溶液中汽提更多的氟化氢。该操作在密闭回路中进行，以使空气污染减至最少，并增加涤气器中氟化氢的工作浓度。

对于本领域技术人员来说，处理硫酸、磷酸、氟化氢和硫酸钙反应物料的几种方法是显而易见的。

实 施 例 1

用 22.6% 氟硅酸 (工业上由 Swift 法制得) 和干磷酸盐岩原料进行一系列试验。在这些试验中, 将 500 克酸加热到 100°C, 与 320 克磷酸盐岩反应。反应物在 95°C 下保持 2 小时。在真空过滤器中分离固体, 用水洗涤。分析结果表明, 产物酸是磷酸和氟化钙的混合物。

具体试验结果如下表 1 和 2 所示。

表 1

	总克数	重 量 百 分 数			
		P ₂ O ₅	Ca	F	Si
加入的氟硅酸	500	0.029	0.008	17.9	4.92
加入的磷酸盐岩	320	30.66	32.57	3.37	4.95
加入的洗涤水	200	—	—	—	—
初始滤液	317.3	14.25	14.37	14.29	0.44
洗滤液	256.9	10.5	7.75	8.02	0.33
剩下的固体	307.9	4.98	8.38	7.45	11.22

表 2

	总克数	重 量 百 分 数			
		P ₂ O ₅	C a	F	S i
加入的氟硅					
酸	5 0 0	0.029	0.008	17.9	4.92
加入的磷酸					
盐岩	3 2 0	30.64	32.52	3.36	5.01
加入的水	2 0 0	—	—	—	—
初始滤液	239.3	15.33	15.18	15.93	0.46
洗滤液	287.6	12.09	8.7	9.6	0.39
剩下的固体	331.1	5.18	10.73	7.73	11.43

实 施 例 2

进行如下试验，将实施例 1 的产物酸（最初滤液和洗滤液）与 98% 的硫酸反应，生成石膏和氟化氢。在一个玻璃烧杯中，将 1 份硫酸加到 1 份产物酸中，使其反应 10 分钟。在真空下过滤所得到的浆料，使固体分离。

分析结果表明，该液体组份实质上不含钙，而固体组份实质上不含氟，这说明氟化钙已转成可溶性氟化氢和不溶性石膏。

具体结果如下表 3 所示。

表 3

	总克数	重 量 百 分 数					
		P ₂ O ₅	Ca	F	Si	SO ₄	
加入的产物酸	100	11.13	10.32	10.01	0.33	0.66	
加入的硫酸	100	—	—	—	—	96.0	
出来的产物酸*	114.8	6.34	0.04	4.19	0.75	39.6	
剩下的固体	79.7	3.09	14.16	0.31	0.02	52.6	

* 由于氟化氢腐蚀玻璃烧杯, 所以硅浓度有所增加。

实 施 例 3

按下列方法进行试验：将密闭回路空气汽提的氟化氢引入该工艺。在该试验中，以每分钟1升的速率泵入空气2小时，使空气穿过磷酸和胶状氟化钙混合物与浓硫酸反应生成的磷酸/石膏浆料。在空气密闭回路系统中冷凝汽提的氟化氢/水蒸汽，并且每小时收集一次以作化学分析。分析结果表明，在加入的酸中，75%的氟化物已转化成氟化氢溶液。

具体结果如表4所示。

	总克数	氟的重量百分数	氟的分布百分数
加入的产物酸	100	10.33	
加入的硫酸	181	—	
出来的产物酸	259.5	0.74	18.6
第一次冷凝物	13.4	42.82	55.6
第二次冷凝物	7.2	27.92	19.5

在另一次试验中，将空气以每分钟1升的速率喷入磷酸/石膏浆料2小时，以使汽提的氟化氢蒸气吸收在水中。分析结果表明，有82%的氟被转化，并且产物酸中氟含量可降至0.35%。

具体结果如下表5所示。

表 5

	总克数	氟的重量百分数	氟的分布百分数
加入的产物酸	100	11.78	
加入的硫酸	180	—	
出来的H ₂ 溶液	206.8	4.65	81.6
出来的产物酸	338.1	0.35	10.0

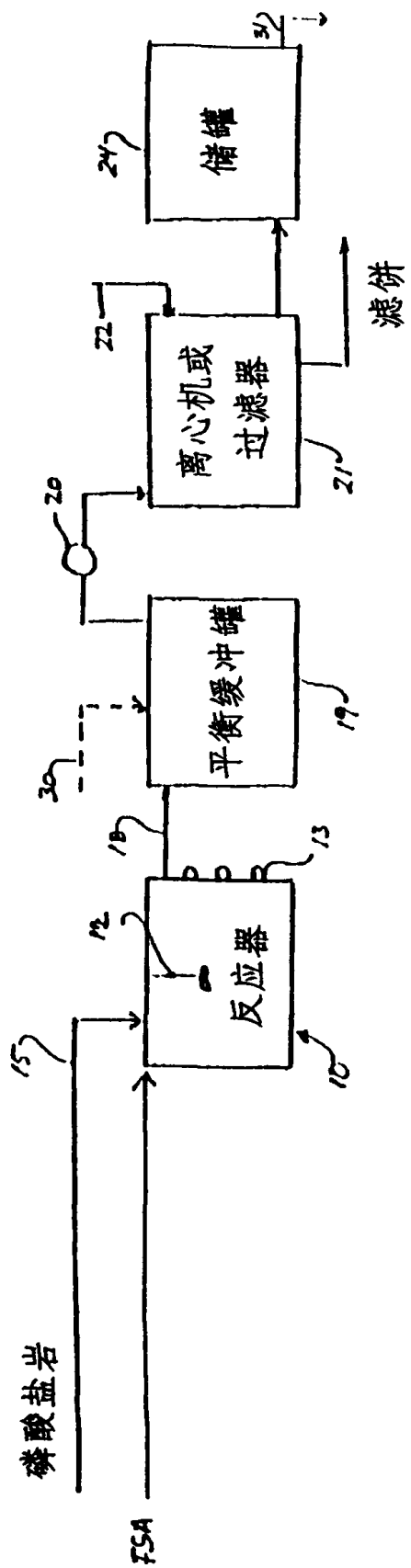


图 1

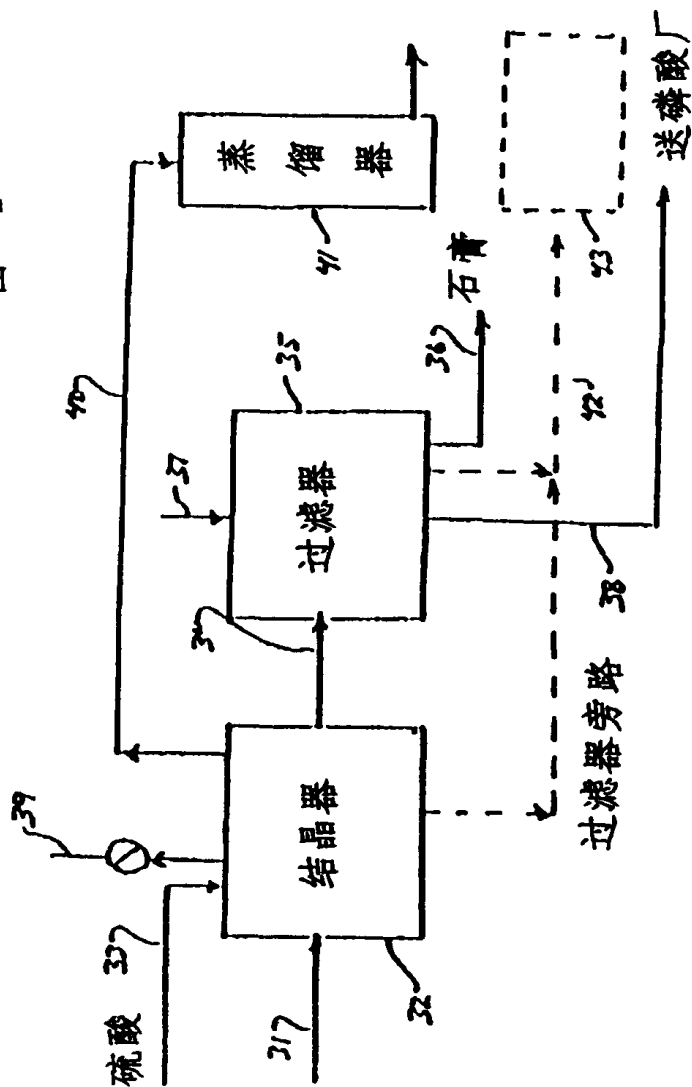


图 2

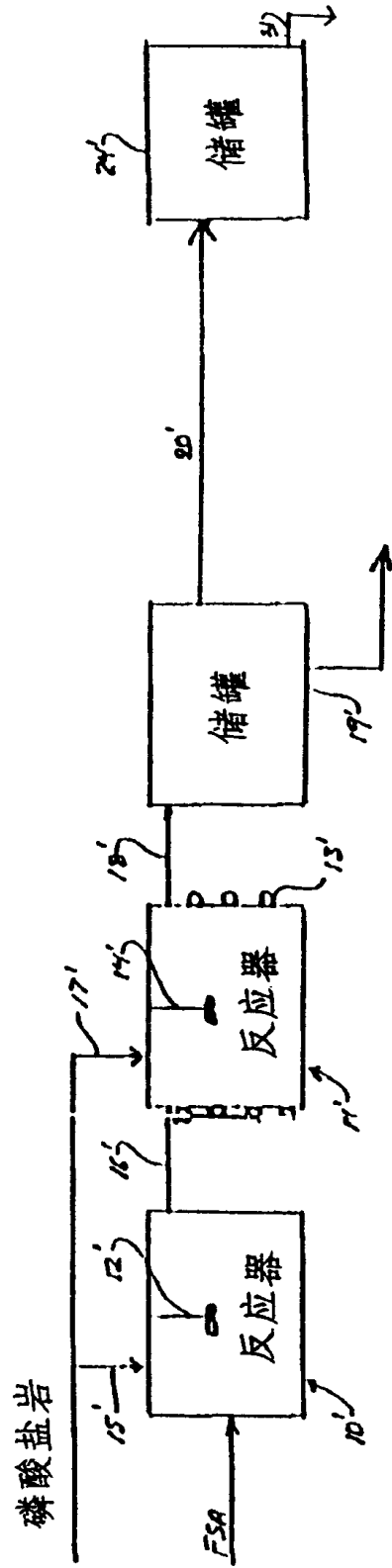


图 1A

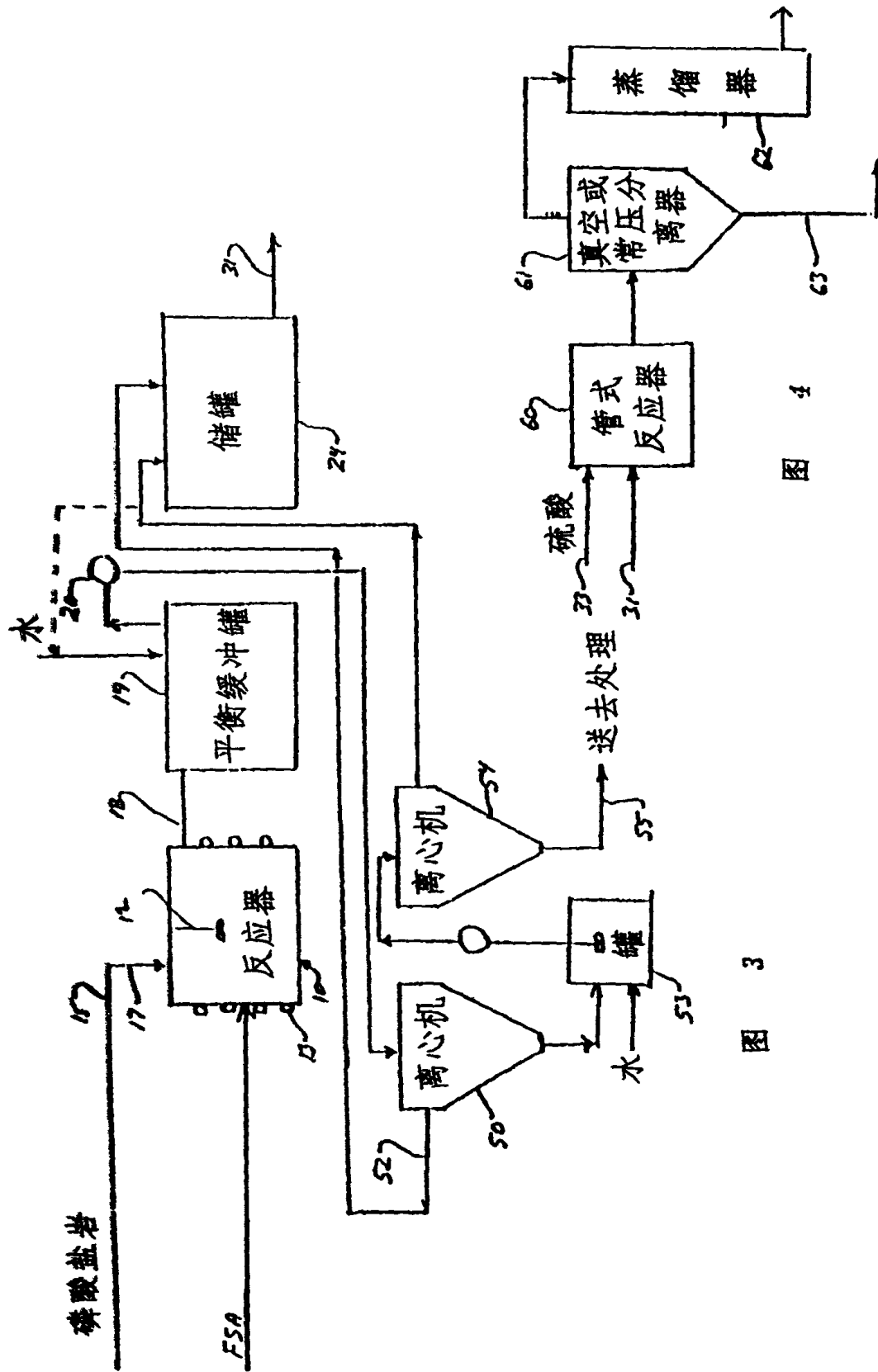


图 3

图 4

