

ICS XXXXXX
CCS X XXX

团 体 标 准

T/CIECCPA XXX—20XX

湿法磷酸生产中 金属离子资源化利用技术规范

Technical specification for resource utilization of metal ions in wet
process phosphoric acid production

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国工业节能与清洁生产协会发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 湿法磷酸中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 金属离子含量范围	2
5 金属离子去除技术	2
5.1 非磷酸盐沉淀工艺	2
5.2 溶剂萃取工艺	3
5.3 纳滤—电渗析耦合工艺	错误！未定义书签。
5.4 分步沉淀—吸附联合工艺	5
6 资源化利用技术	6
6.1 电池材料	6
6.2 功能材料	7
6.3 肥料添加剂	8
7 安全、环保与人员要求	8
7.1 安全要求	8
7.2 环保要求	9
7.3 人员要求	9

前　　言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业节能与清洁生产协会提出并归口。

本文件起草单位：云南磷化集团有限公司、国家磷资源开发利用工程技术研究中心。

本文件主要起草人：杨文娟、涂忠兵、朱桂华。

湿法磷酸生产中金属离子资源化利用技术规范

1 范围

本文件规定了湿法磷酸生产中金属离子去除技术、资源化利用技术、安全环保与人员要求。

本文件适用于由硫酸分解沉积型磷块岩和沉积型磷灰岩（中低品位磷矿）加工的湿法磷酸生产企业，在加工过程中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 金属离子去除与资源化利用。本文件涵盖的金属离子去除技术包括非磷酸盐沉淀、溶剂萃取、纳滤-电渗析耦合、分步沉淀-吸附联合工艺。本文件涵盖的金属离子资源化利用技术包括开发出电池材料、功能材料、肥料添加剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 1871.1 磷矿石和磷精矿中五氧化二磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法和容量法
- GB/T 1871.2 磷矿石和磷精矿中氧化铁含量的测定 容量法和分光光度法
- GB/T 1871.3 磷矿石和磷精矿中氧化铝含量的测定 容量法和分光光度法
- GB/T 1871.5 磷矿石和磷精矿中氧化镁含量的测定 火焰原子吸收光谱法、容量法和电感耦合等离子体发射光谱法
- GB/T 2406.3 塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第3部分：高温试验
- GB/T 2589 综合能耗计算通则
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 12801 生产过程安全卫生要求总则
- GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
- GB/T 19587 气体吸附BET法测定固态物质比表面积
- GB/T 23348 缓释肥料
- GB/T 24487 氧化铝
- GB/T 25295 电气设备安全设计导则
- GB/T 29304 爆炸危险场所防爆安全导则
- GB 31573 无机化学工业污染物排放标准
- HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
- HJ 2035 固体废物处理处置工程技术导则
- JC/T 2857 磷酸镁胶凝材料
- NY/T 3831 有机水溶肥料 通用要求
- HG/T 4069 工业湿法净化磷酸
- HG/T 4701 电池用磷酸铁
- AQ/T 3033 化工建设项目安全设计管理导则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

湿法磷酸 wet-process phosphoric acid

湿法磷酸是以硫酸、磷矿石等为主要原料，经湿法工艺反应、精制等的生产过程。

3.2

金属离子去除方法 metal ion removal method

使用非磷酸盐沉淀、溶剂萃取、纳滤、电渗析、分步沉淀、吸附等工艺或工艺组合的方法，对湿法磷酸中的金属离子进行去除，有效控制湿法磷酸中金属离子含量，提高湿法磷酸后端产品品质。

3.3

资源化利用方法 resource utilization methods

将回收的金属离子进一步制成电池材料、功能材料、肥料添加剂，直接用于下游工业原料，实现资源化利用。

4 湿法磷酸中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 金属离子含量范围

湿法磷酸中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 金属离子含量范围如表1所示。

表 1 湿法磷酸中金属离子含量范围

元素	Fe	Al	Mg
金属离子含量范围/%	≥ 0.40	≥ 0.40	≥ 0.60

5 金属离子去除技术**5.1 非磷酸盐沉淀工艺****5.1.1 方法提要**

基于强酸体系中阳离子非磷酸盐沉淀结晶原理，使湿法磷酸中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 其他离子形成低溶度积沉淀物。

5.1.2 原辅料及主要设备

湿法磷酸、结晶反应器、过滤装置等。

5.1.3 工艺流程

向湿法磷酸中添加药剂，通过调整湿法磷酸中阴、阳离子摩尔比定向沉淀，生成稳定的氟铝镁钠复盐。经过结晶反应器，增加停留时间，实现晶体稳态生长。进一步过滤，部分晶种循环为结晶反应提供晶核，滤液为高效去除 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 的净化磷酸，滤渣为氟铝镁钠复盐，进一步开展资源化利用。

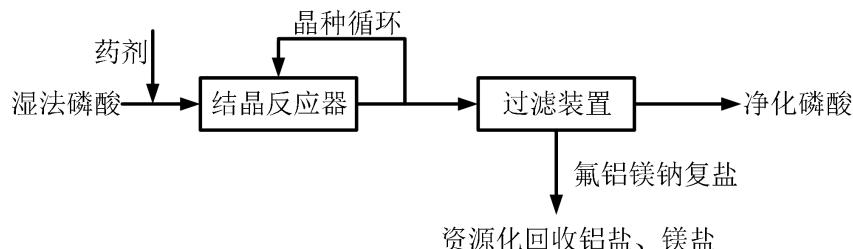


图 1 非磷酸盐沉淀工艺流程图

5.1.4 工艺控制指标

各工艺控制指标如表 2 所示。

表 2 非磷酸盐沉淀工艺控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	结晶反应器温度控制	50°C~60°C	
2	搅拌强度	50 W/m ³ -80 W/m ³	
3	停留时间	15min~25min	
4	单位磷酸（以 P ₂ O ₅ 计）Al ³⁺ 、Mg ²⁺ 去除率	≥70%	
5	净化磷酸中各金属离子含量		HG/T 4069
6	废水排放		GB 8978
7	Fe ³⁺ 、Al ³⁺ 、Mg ²⁺ 金属离子分析检测		GB/T 1871.2、 GB/T 1871.3、 GB/T 1871.5

5.2 溶剂萃取工艺

5.2.1 方法提要

基于萃取原理，根据磷酸和金属离子在有机溶剂中溶解度不同的特点，富集溶于有机溶剂的金属离子处理工艺。

5.2.2 原辅料及主要设备

湿法磷酸、萃取剂、反萃剂、萃取槽等。

5.2.3 工艺流程

向湿法磷酸中添加萃取剂，通过调整相比、温度等影响因素，经萃取工序后得到净化磷酸，将有机相通过洗涤、反萃等工序分离萃取剂并富集金属离子Fe³⁺、Al³⁺、Mg²⁺，对富集的金属离子进一步加工利用。

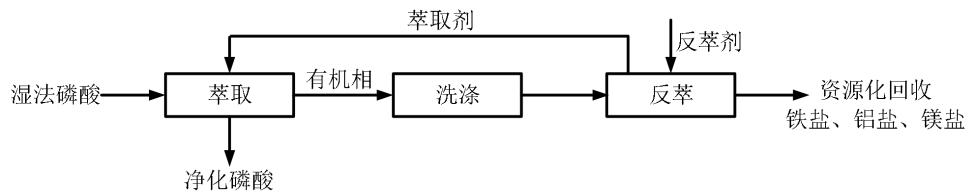


图 2 溶剂萃取工艺流程图

5.2.4 工艺控制指标

各工艺控制指标如表3所示。

表 3 溶剂萃取工艺控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	萃取剂种类	中性膦类萃取剂	
2	反萃剂种类	盐酸、硫酸、磷酸	
3	萃取级数	≤ 4	
4	萃取油相/水相相比	3:1~4:1	
5	反萃油相/水相相比	2:1~3:1	
6	单位磷酸(以P ₂ O ₅ 计)Fe ³⁺ 、Al ³⁺ 、Mg ²⁺ 去除率	Fe ³⁺ $\geq 85\%$ Al ³⁺ 、Mg ²⁺ $\geq 40\%$	
7	净化后湿法磷酸磷损失量(以P ₂ O ₅ 计)	$\leq 10\%$	
8	湿法磷酸五氧化二磷分析检测		GB/T 1871.1
9	净化磷酸中各金属离子含量		HG/T 4069
10	Fe ³⁺ 、Al ³⁺ 、Mg ²⁺ 金属离子分析检测		GB/T 1871.2、 GB/T 1871.3、 GB/T 1871.5

5.3 纳滤—电渗析耦合工艺

5.3.1 方法提要

纳滤—电渗析耦合工艺是一种膜分离组合技术，通过纳滤预浓缩与电渗析深度脱盐的协同作用，实现湿法磷酸中金属离子的高效去除。

5.3.2 原辅料及主要设备

湿法磷酸、预处理剂、酸洗剂、纳滤膜、电渗析膜、电极板、蒸发器等。

5.3.3 工艺流程

湿法磷酸先经过滤器去除悬浮物，通过添加活性炭吸附有机质。预处理后的湿法磷酸利用纳滤膜选择性截留多价(如Mg²⁺等)，允许单价离子(H⁺、H₂PO₄⁻)透过实现初步分离，再利用电渗析膜驱动离子定向迁移，阳离子(如Mg²⁺等)向阴极富集，实现湿法磷酸净化的过程。富集的阳离子进一步经蒸发器蒸发结晶实现资源化利用金属离子。

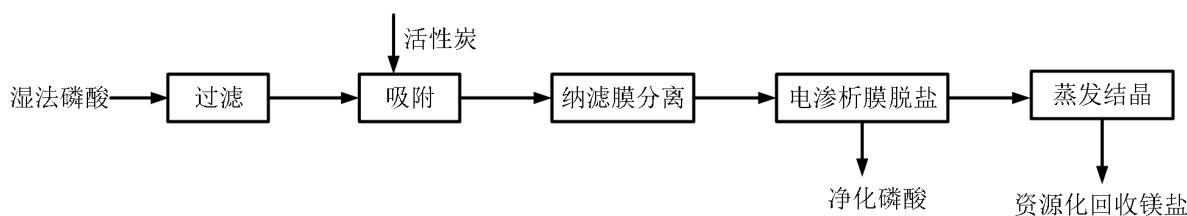


图3 纳滤—电渗析耦合工艺流程图

5.3.4 工艺控制指标

各工艺控制指标如表4所示。

表4 纳滤—电渗析耦合工艺控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	纳滤膜耐酸碱值	2~11	
2	电渗析膜选择性透过度	>90%	
3	纳滤分离压力	1.5 MPa~2.5 MPa	
4	纳滤分离温度	25°C~35°C	
5	蒸发结晶器温度	70°C~80°C	
6	单位磷酸(以P ₂ O ₅ 计)Mg ²⁺ 去除率	≥85%	
7	净化后湿法磷酸磷损失量(以P ₂ O ₅ 计)	≤10%	
8	湿法磷酸五氧化二磷分析检测标准		GB/T 1871.1
9	净化磷酸中各金属离子含量		HG/T 4069
10	Fe ³⁺ 、Al ³⁺ 、Mg ²⁺ 金属离子分析检测标准		GB/T 1871.2、 GB/T 1871.3、 GB/T 1871.5

5.4 分步沉淀—吸附联合工艺

5.4.1 方法提要

分步沉淀—吸附联合工艺是一种分阶段调控pH与选择性吸附联合的金属离子去除技术，通过分步沉淀优先去除Fe³⁺、Al³⁺等高价金属离子，二次沉淀粗脱Mg²⁺，再利用螯合树脂吸附深度脱除残留的Mg²⁺等低价离子。

5.4.2 原辅料及主要设备

湿法磷酸、沉淀剂、螯合树脂、再生剂、板框压滤。

5.4.3 工艺流程

湿法磷酸经过滤去除悬浮物，并加入少量硫酸防止Fe³⁺提前水解。向过滤酸中缓慢加入沉淀剂，利用金属氢氧化物溶度积差异，分两级沉淀，调节pH避免共沉淀导致磷酸损失，选择性沉淀Fe³⁺、Al³⁺及部分Mg²⁺，生成Fe(OH)₃、Al(OH)₃胶体及Mg(OH)₂与残余Fe/Al共沉淀，经板框压滤后资源化利用Fe³⁺、Al³⁺、Mg²⁺。向含镁磷酸中进一步添加螯合树脂采用吸附的手段精脱Mg²⁺，吸附容量饱和后利用再生剂酸洗实现树脂再生。

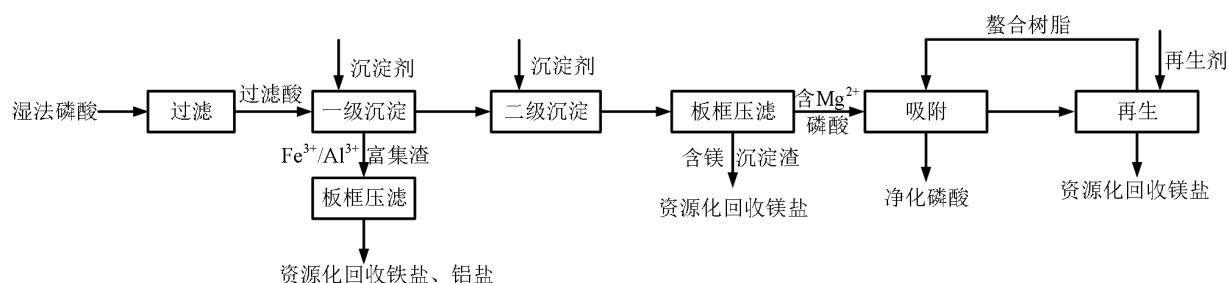


图4 分步沉淀—吸附联合工艺流程图

5.4.4 工艺控制指标

各工艺控制指标如表5所示。

表 5 分步沉淀—吸附联合工艺控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	加入沉淀剂, 反应温度控制	60°C~70°C	
2	pH	2.5~3.0	
3	单位磷酸(以P ₂ O ₅ 计) Fe ³⁺ 、Al ³⁺ 去除率	≥90%	
4	单位磷酸(以P ₂ O ₅ 计) Mg ²⁺ 去除率	≥85%	
5	净化后湿法磷酸磷损失量(以P ₂ O ₅ 计)	≤5%	
6	湿法磷酸五氧化二磷分析检测标准		GB/T 1871.1
7	净化磷酸中各金属离子含量		HG/T 4069
8	Fe ³⁺ 、Al ³⁺ 、Mg ²⁺ 金属离子分析检测标准		GB/T 1871.2、 GB/T 1871.3、 GB/T 1871.5

6 资源化利用技术

6.1 电池材料

6.1.1 铁(Fe³⁺)

6.1.1.1 回收产物

电池级磷酸铁(FePO₄·2H₂O)。

6.1.1.2 工艺参数控制指标

各工艺参数控制指标如表6所示。

表 6 电池级磷酸铁工艺参数控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	生成高纯度FePO ₄ ·2H ₂ O的pH范围	2.5~3.0	
2	反应温度	65°C~75°C	
3	电池级磷酸铁产品应符合标准		HG/T 4701

6.1.1.3 用途

锂离子电池材料前驱体, 如LiFePO₄。

6.1.2 铝(Al³⁺)

6.1.2.1 回收产物

高纯氧化铝(Al₂O₃)。

6.1.2.2 工艺参数控制指标

湿法磷酸铝资源化利用建议采用中和沉淀—煅烧法, 通过pH调控生产高纯度氢氧化铝前驱体(Al(OH)₃), 中和剂可选择NH₃·H₂O, 各工艺参数控制指标如表7所示。

表 7 高纯氧化铝工艺参数控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	pH	8.5~9.5	
2	反应温度	60°C~70°C	
3	干燥温度	110°C~130°C	

4	Al ₂ O ₃ 产品应符合标准		GB/T 24487
5	Al ₂ O ₃ 比表面积检测方法参考标准		GB/T 19587
6	排放废水检测方法参考标准		HJ 535

6.1.2.3 用途

锂电池隔膜涂层、固态电解质添加剂。

6.2 功能材料

6.2.1 镁 (Mg²⁺)

6.2.1.1 回收产物

磷酸镁胶凝材料 (Mg₃(PO₄)₂)。

6.2.1.2 工艺参数控制指标

中和剂选择 NaOH 或 NH₃·H₂O，控制 pH，生成的 Mg₃(PO₄)₂·xH₂O 沉淀经陈化、结晶促进无定形沉淀向晶态转化。各工艺参数控制指标见表 8。

表 8 磷酸镁胶凝材料工艺参数控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	中和 pH	8.0~9.0	
2	中和反应温度	60°C~70°C	
3	陈化温度	70°C~80°C	
4	煅烧温度	700°C~800°C	
5	阻燃性能指标控制氧指数	≥25%	
6	磷酸镁胶凝材料具体指标符合标准		JC/T 2857
7	磷酸镁胶凝材料阻燃性能指标检测方法参考标准		GB/T 2406.3

6.2.1.3 用途

工程塑料、橡胶阻燃剂。

6.2.2 铁铝复合物 (Fe³⁺/Al³⁺)

6.2.2.1 回收产物

磁性铁铝氧化体 (Fe₃O₄-Al₂O₃)。

6.2.2.2 工艺参数控制指标

碱中和生成 Fe-Al 氢氧化物共沉淀前驱体，中和剂选择 NH₃·H₂O，经陈化、煅烧后获得产品。各工艺参数控制指标见表 9。

表 9 磁性铁铝氧化体工艺参数控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	中和 pH	9.0~10.0	
2	中和反应温度	60°C~70°C	
3	陈化温度	80°C~90°C	
4	煅烧温度	600°C~700°C	
5	产物用作吸附剂需满足比表面积	≥110m ² /g	
6	用于电子器件需满足电阻率	≥10 ⁵ Ω·cm	

6.2.2.3 用途

废水处理磁性吸附剂、高频电子器件。

6.3 肥料添加剂

6.3.1 铝 (Al^{3+})

6.3.1.1 回收产物

缓释磷肥 (AlPO_4)。

6.3.1.2 工艺参数控制指标

氨中和沉淀生成无定形 AlPO_4 前驱体，通过控制陈化过程促进无定形 AlPO_4 向稳定晶型转化，添加造孔剂使其煅烧后形成介孔结构，石蜡表面包覆提升缓释性能。各工艺参数控制指标见表 10。

表 10 缓释磷肥工艺参数控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	中和 pH	4.0~4.5	
2	中和反应温度	50°C~60°C	
3	陈化温度	70°C~80°C	
4	缓释磷肥产品符合标准		GB/T 23348

6.3.1.3 用途

酸性土壤磷肥。

6.3.2 镁 (Mg^{2+})

6.3.2.1 回收产物

水溶镁肥 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

6.3.2.2 工艺参数控制指标

该工艺选择 NaOH 溶液中和生成氢氧化镁 (Mg(OH)_2)，控制反应条件，进一步利用硫酸溶解生成硫酸镁 (MgSO_4) 溶液，蒸发浓缩 MgSO_4 溶液，冷却结晶生成 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。各工艺参数控制指标见表 11。

表 11 水溶镁肥工艺参数控制指标

序号	指标项目	指标	执行标准
1	中和 pH	10.0~10.5	
2	中和反应温度	60°C~70°C	
3	蒸发温度	70°C~80°C	
4	水溶镁肥产品符合标准		NY/T 3831

6.3.2.3 用途

叶面肥、滴灌肥镁源补充。

7 安全、环保与人员要求

7.1 安全要求

7.1.1 金属离子去除与资源化利用装置建设及运行应按照相关安全监督管理要求办理相应手续。

7.1.2 实施全过程应满足相关安全标准和规范要求，并严格进行安全监管、监测、检查、考核，确保项目实施全过程安全和监管有效、可控。

7.1.3 如需配套建设安全设施，应与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用。

7.1.4 如涉及危险化学品、易燃易爆物质、易制毒化学品等国家和地方重点监管的物质物品，应加强危险源辨识，配备齐全的应急设施，制定完善的应急预案。

7.1.5 湿法磷酸金属离子去除与资源化利用过程中电、水、气等安全设计，管理遵照 GB/T 12801、GB/T 25295、AQ/T 3033 规定，防爆安全要求应符合 GB/T 29304 的规定。

7.2 环保要求

7.2.1 项目实施过程中应对环境影响风险和因素进行识别完善的环保监管制度和措施，并按相关监管要求严格进行环保监督、监测、检查、考核，确保项目实施过程中环保和监管有效、可控。

7.2.2 如工程建设需配套建设环保设施，环境影响评价文件需明确配套建设的环境污染防治设施，应与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用。

7.2.3 实施过程中应采取清洁生产工艺，设备和其他合理处理措施，有效控制和降低金属离子去除与资源化利用过程中对大气、水和土壤环境的污染。

7.2.4 湿法磷酸金属离子去除与资源化利用过程中产生的非危险废物排放，应遵循 HJ 2035 的要求，应优先进行资源化利用；未能资源化利用的固废应按照 GB 18599 处置；废气应进行必要的处理，排放应满足 GB 31573 的规定；生产废水处理后全部回用不外排。

7.3 人员要求

7.3.1 操作人员应培训合格后才能上岗。

7.3.2 操作人员应配备必要的个人防护用品，包括但不限于：防护手套、护目镜、防护衣、防毒面具、耐酸碱胶鞋等。

7.3.3 应加强现场工作时的在线监测和维护管理，防止跑、冒、滴、漏现象发生。

7.3.4 加强危险源辨识，配备齐全应急设施，制定完善的应急预案，定期演练。