

我国自主开发的两项磷酸生产技术 应予以关注

白锡柱

(中国石化集团南京设计院, 江苏南京 210048)

摘要:我国磷酸工业生产面临能源短缺, 电价攀升等问题, 以热法磷酸为原料的磷化工产品的市场竞争能力逐渐降低。介绍了我国自主开发的“窑法磷酸”和“热法磷酸生产热能回收利用”新工艺, 重点分析了热法磷酸的生产能耗以及热能回收技术开发的进展, 指出该技术符合节能降耗的要求, 建议应予以特别关注。

关键词:磷酸; 磷矿; 湿法磷酸; 热法磷酸

中图分类号: TQ126.35

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2006)07-0006-04

New technologies for producing phosphorous acid in China

BAI Xi-zhu

(Nanjing Design Institute, SINOPEC, Nanjing 210048, China)

Abstract: The phosphorous acid industry in China is now facing the problems of shortage of energy sources and run-up of power price, and the market competition ability of phosphorous chemicals which use phosphorous acid from furnace process as the material is going down gradually. The new technologies such as “vault process” and “heat energy recovery in furnace process” developed out of our own efforts are introduced. The cost of the furnace process and the advances in such heat energy recovery technology are analyzed. It's suggested that these new technologies meet the need of energy saving and consumption reduction and particular attention must be paid.

Key words: phosphorous acid; phosphorous mineral; phosphorous acid; wet process; furnace process

1 我国工业磷酸生产所面临的问题

磷酸是制取各种工业和农业用磷制品的基础原料, 是国民经济重要的物资之一。目前我国磷酸的年产量约为 800 万 t (以 P_2O_5 计)。

磷酸工业化的生产方法迄今国内外只有“湿法”和“电热法”2 种工艺路线。两者相比较, 湿法工艺的特点是产品成本相对较低, 但是产品质量较差。在我国湿法磷酸主要用于生产农用化肥, 此外, 少量通过化学沉淀法净化后用于制取饲料磷酸盐。相反, 电热法工艺的特点是产品质量好, 但价格较贵。我国热法磷酸主要用于制取各种工业用磷化工产品。

近年来, 随着能源短缺日趋严重, 电价节节攀升, 热法磷酸的价格也随之上涨, 因此造成以其为原料的磷化工产品逐渐丧失市场竞争能力。在这种形势下, 人们纷纷考虑通过净化湿法磷酸来替代热法磷酸, 期望以此来降低工业磷制品的生产成本。

湿法磷酸通过净化处理可以用来制取工业级甚至食品级和医药级的磷制品, 事实上, 欧洲大部分工

业用磷制品都是采用净化湿法磷酸来生产的, 我国也有先例。但是, 鉴于我国矿产资源的特点, 其前景也许不很乐观。

首先, 与电热法工艺相比较, 湿法工艺对磷矿的品位和杂质的含量都有较高的要求。而我国磷矿资源虽然比较丰富, 但绝大部分都是高杂质含量的中、低品位磷矿。经过数十年的开采, 目前国内可以直接用于湿法磷酸生产的矿石可以说已经所剩无几。近年来磷矿山纷纷投资建设选矿厂, 说明今后只能通过选矿富集才能提供合格的矿石。毫无疑问, 矿石经过选矿富集, 矿价必然大幅度上涨, 更何况我国磷矿 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 含量普遍较高, 矿物与脉石共生紧密, 嵌布粒度较细, 更增加了选矿的难度, 选矿成本就更高。据报道, 国内的中低品位矿的选矿成本为每吨在 200 ~ 300 元。

其次, 由于我国磷矿资源的上述特点, 不但给选矿带来困难, 同样给湿法磷酸净化也带来困难。10 多年来, 我国许多高校和科研单位都开展了湿法磷酸净化的研究工作, 但是迄今国内尚未建成工业规

模的生产装置,技术困难和成本过高是其主要原因。最近四川大学和贵州宏福实业开发公司合作进行研究工作,并建成一套 1 000 t/a(P_2O_5)湿法磷酸净化中试装置。根据试验成果,净化磷酸符合国家工业磷酸标准(GB 2091),每吨净化费用约 1 000 元。

由于受到我国磷矿资源条件的限制,给磷矿的精选和湿法磷酸的净化技术都带来困难和可观的费用。因此,通过湿法磷酸净化来替代热法磷酸来生产工业磷制品,其技术和经济的可行性尚有待工业实践的检验。

在这种情况下,近年我国自行开发的“窑法磷酸”和“热法磷酸生产热能回收利用”这 2 项新工艺技术,引起了业内人士的关注。

2 窑法磷酸新工艺的开发

2.1 特点和开发历程

窑法磷酸的生产方法与传统的湿法或电热法都有重大区别。其主反应器为回转窑或隧道窑,故称为窑法磷酸。

窑法磷酸新工艺的主要特点是:它可以使用杂质含量高的中、低品位磷矿,生产出优质的高浓度磷酸。当磷矿中 SiO_2 含量较高时, P_2O_5 质量分数可低至 17%;所制得的磷酸,其质量和浓度可以达到或接近热法磷酸所得产品。另外,该工艺由于充分利用了生产过程的化学反应热,大大降低了生产能耗。而且该工艺可以以煤为燃料,使产品成本相对低廉。据估算,窑法磷酸产品成本介于热法和湿法磷酸两者之间。可以说,窑法磷酸新工艺集中了传统工艺的优点,而又消除了它们的缺点。与湿法磷酸相比,它不受磷矿品位和杂质含量的限制,也不受硫资源的限制;与电热法相比,它大大降低了生产能耗,而且可以不采用昂贵的电能。因此,该工艺十分符合我国的资源特点,有着很好的发展前景。

窑法磷酸新工艺最早由美国西方石油公司西方研究公司(ORC)在 1978—1982 年进行研究开发的,该工艺采用回转窑为主反应器。其研究取得了一定成果,后由于技术和经济原因终止研究,并派人员到我国寻求转让研究成果或合作开发。

1987 年,南京设计院江善襄等人开展窑法磷酸的研究工作,并提出改用隧道窑为主反应器的构想。小型实验取得了突破性进展,解决了窑法磷酸最关键的技术难题——用包裹层来隔离氧化、还原区。随后该院又与原化工部化肥研究所合作进一步开展实验研究,确定了反应工序的优化条件,使磷的反应

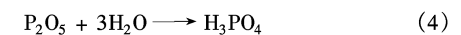
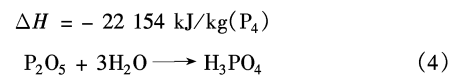
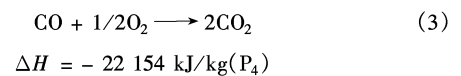
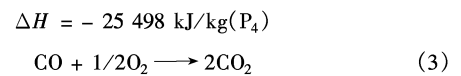
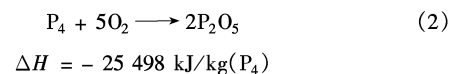
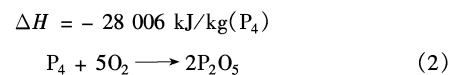
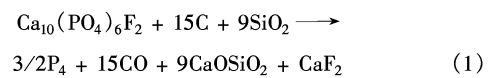
率达到 88% 以上,反应后残砖达到国家 100 号建筑砖的标准。1988 年 5 月,原化工部组织了专家对研究工作进行评议,专家们对试验成果给予了很高的评价。

1988 年,长沙矿冶研究院侯拥和教授等人也开展了窑法磷酸的试验研究工作。在 1 kg 动态回转炉试验的基础上,1991—1993 年又在 $\Phi 0.60 \text{ m} \times 3.05 \text{ m}$ 回转炉开展了中间试验,确定了反应物料一次成球、再次包裹的“复合球团”核心技术。1996 年长沙矿冶院与江西磷肥厂合作,建设了一套 200 t/a 85% H_3PO_4 完整的窑法磷酸半工业试验装置,进行了 406 h 的投料试验,并完成了 72 h 连续运转考核。考核结果表明,包括磷酸制取在内磷的平均回收率为 82.7%,磷酸质量接近热法磷酸。1997 年 1 月,国家计委委托化工部组织专家对试验成果进行鉴定,认为此项技术水平为国际领先。

2005 年,在湖北保康建成了 1 万 t/a 85% H_3PO_4 窑法磷酸工业生产试验装置,目前正在进行投料试生产。

2.2 工艺原理

就工艺原理而言,窑法磷酸与热法磷酸是完全相同的。即磷矿在高温状态下用炭把其中磷还原成元素磷蒸气逸出,然后被氧化成 P_2O_5 ,再经水吸收后成磷酸。



上述化学反应热数据表明:还原反应(1)的产物 P_4 和 CO ,氧化时放出的热量远超过磷矿还原反应(1)的吸热需要,而且尚有富裕热量用来加热炉料。

窑法磷酸的特点就是把反应(1)、(2)、(3)都置于回转窑内同时完成,以充分利用氧化反应(2)、(3)产生的热量,因而大大降低了生产能耗。相反,传统的电热法工艺把反应(1)置于黄磷装置中的电炉内完成;而反应(2)、(4)则在磷酸装置中的燃烧水化塔内完成。这样,不但未能充分利用化学反应热,而且在磷酸生产时为移走磷的燃烧热,使用了大量的循环酸和循环冷却水,额外增加了能耗。

此外,对于炉料的加热和还原反应吸热,电热法

工艺采用价格昂贵的电能;而窑法磷酸工艺则采用成本相对低廉的煤。

与电热法工艺相比较,窑法磷酸工艺由于充分利用化学反应热能,大大降低了生产能耗,又采用价廉的煤为燃料,因此生产成本大幅度下降;而其生产过程的原理是与电热法完全相同的,故可以使用杂质含量高的磷矿,而且产品磷酸的质量也很好。

窑法磷酸工艺的技术关键在于把还原反应(1)和氧化反应(2)、(3)2个气氛要求不同的区域有效地隔离,但又不妨碍相互间的传热和传质。我国开发研究的物料表面包裹层成功地解决了这一关键技术,此项拥有知识产权的专有技术处于国际领先水平。

2.3 工艺流程

由长沙矿冶研究院开发的窑法磷酸工艺流程框图见图 1。

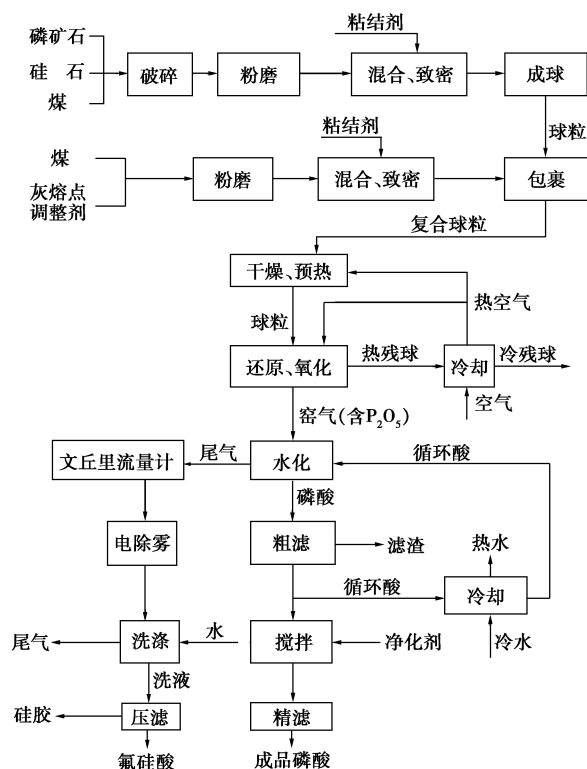


图 1 窑法磷酸流程框图

磷矿石、硅石、煤 3 种原料按要求计量后,经破碎、粉磨成通过 200 目的细粉,再加入粘结剂经润磨致密,然后用盘式造球机成球(直径约 10 mm)。同时,包裹剂(煤和熔点调整剂)也经球磨后加入粘结剂再经润磨致密,用另一台盘式造粒机包裹在上述球粒表面,制成复合球粒。

复合球粒送入链篦机利用冷却残球所获的热空

气进行干燥和预热,热球进入回转窑,在此球粒进行还原和氧化反应。反应后残球粒进入链篦机鼓入空气冷却,热空气则导入干燥链篦机和回转窑使用。冷却残球可另行综合利用。

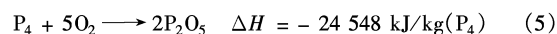
回转窑生成的含 P_2O_5 窑气导入水化塔水化成磷酸。部分磷酸经粗滤后加入净化剂,再经精滤即为成品磷酸。大部分磷酸经冷却器用水冷却后返回水化塔。

水化塔尾气经文丘里流量计和电除雾器除去酸雾后,再经洗涤器用水循环洗涤以除去气体中氟化物后排放。洗液经板框压滤机除去硅胶后,作为副产品氟硅酸外售和加工成氟盐产品。

3 热法磷酸生产热能的回收利用

3.1 生产能耗分析

热法磷酸生产是基于把元素磷燃烧(氧化)成 P_2O_5 ,再经水化而得到磷酸:



目前,我国热法磷酸生产都采用所谓一步法酸冷流程,即磷的燃烧和水化过程均在同一个塔内完成,而上述反应所产生的热量则通过进入塔内大量的循环酸吸收后移至塔外,再通过换热器用循环冷却水冷却。

从节能的观点来看,一步法酸冷工艺流程是极不合理的。上述反应热数据表明,每燃烧 1 t 液态元素磷产生 24 548 MJ 的热量,约相当于 1 t 标准煤的发热量。如此巨额的热量不但没有加以回收利用,而且为了把热量移出生产系统,维持系统的热平衡,还需要大量磷酸和冷却水在系统中循环。据估计,为此另外要消耗电量约 120 kWh。

按一套年产 5 万 t 85% H_3PO_4 热法磷酸的生产装置计算,每年要耗用黄磷约 1.4 万 t,也就是说,每年要白白烧掉 1.4 万 t 标准煤,而且每年还要多耗电量 1.68×10^6 kWh。如果能把磷燃烧热量加以回收并副产蒸汽,回收率按 60% 计算,每小时可以产出 0.8 MPa 的饱和蒸汽约 10 t。通常,热法磷酸装置都与三聚磷酸钠等磷酸盐生产装置配套建设,后者都需要使用蒸汽,两者配合就无需另建产汽锅炉,这样对节省能源和保护环境都大有益处。

据报道,目前我国用于生产热法磷酸的黄磷近 40 万 t,可见热法磷酸生产中的热能回收利用有着重大的意义。

3.2 生产热能回收技术开发的进展

对于热法磷酸生产中热能的回收利用,早在20世纪50年代以前美国就进行过试验研究,但一直未取得很大的进展,更未实现工业化生产。到20世纪80年代世界能源危机出现后,各国对节省能源的技术开发工作都十分重视,美国、德国和日本都加强了对热法磷酸余热回收利用的开发工作,其中,在20世纪80年代后期,德国已有较大规模的此类装置投入运行。近年来,我国云南也建成一套规模较小的此类装置,并投入试运行。

据报道,有回收热能的热法磷酸生产装置,通常采用二步法工艺,即把磷的燃烧和 P_2O_5 的水合分别在2个设备内进行。其中, P_2O_5 水合设备与传统的水化塔并无大的区别;而磷的燃烧设备的特点是设置有换热管,以回收磷的燃烧热并副产蒸汽。实际上该设备就是一台以磷为燃料的锅炉,只不过在结构上既要保证雾化的液磷有足够的燃烧空间,又要保证有充分的换热条件,以提高热能的回收率。

燃磷设备的技术关键在于如何防止换热管被高温 P_2O_5 气体腐蚀,又提供良好的传热条件。事实上各国专利技术都是通过工艺条件的控制,使换热管表面形成一层特殊的磷化物来加以保护。

笔者于1991年在荷兰的威里辛根市见到了一套属于德国赫司特(Hoechst)集团的此类磷酸生产装置,其规模约为7万t/a 75% H_3PO_4 。据介绍,该装置是在原有一步法装置的基础上改造而成的,即在原燃烧水化塔前面增设一个塔,专供燃磷使用,原有的燃烧水化塔则改为单纯的水化塔,两塔的顶部以管道相连接,把燃磷塔产生的含磷气体导入水化塔进行水化(如图2所示)。

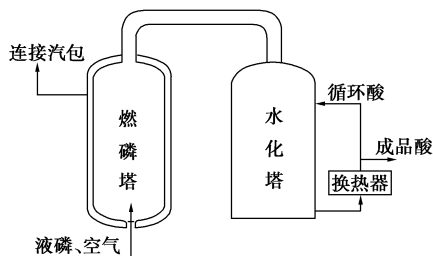


图2 两步法生产热法磷酸示意图

据笔者观察,磷燃烧塔实际上是用钢管紧密排列,围成一个圆形的塔体,液磷和空气自塔底进入在塔中燃烧。四周的钢管实际就是与汽包相连的锅炉换热管,也就是磷燃烧热能的回收装置。塔内钢管表面未见有任何防腐衬里。据介绍,该设备是通过

工艺条件的控制来防止钢管被腐蚀。所有的助燃空气为露点达 $-40^{\circ}C$ 的干燥空气。

据介绍,磷燃烧热回收用以副产3.8 MPa过热蒸汽。中压过热蒸汽用来推动汽轮机发电,低压蒸汽再供五钠生产使用。热能的回收率可达65%。

我国云南省化工研究院与清华大学工程力学系合作对热法磷酸热能回收利用进行了研究开发,其成果已在7000 t/a磷酸生产装置中实施,热能的回收率达65%以上。

所设计的磷酸装置采用二步法,即磷的燃烧和 P_2O_5 的水化分别在2个塔内进行。实际上燃磷塔也是热能回收装置,相当于一台余热锅炉,回收的热能来生产0.8 MPa的蒸汽。其中,热能回收装置采用膜式换热器结构,以提高热能的回收效率并满足磷燃烧所需要的空间。

黄磷的燃烧可以使用普通空气,用普通空气无需控制其湿含量,既节省了装置投资又降低了生产成本。

为了防止燃磷塔壁面受高温 P_2O_5 气体的腐蚀,通过工艺控制在炉内壁生成一层结膜层。结膜物的 P_2O_5 质量分数为93%~97%,其厚度可以通过工艺条件的控制加以调节,使之既可保护塔壁,又不影响热能的回收效率。同时,为防止结膜物对塔壁的腐蚀,在设备基材的表面进行了特种防腐处理,可允许壁面温度达 $600^{\circ}C$,为生产中、高压蒸汽提供了必要的条件。

4 结语

当前,我国能源短缺的形势相当严峻,节省能源已成为我们面临的迫切任务。另外,国土资源部最近已把磷矿列入到2010年不能保证需求的矿种之一,可以直接供生产使用的磷矿石很快就要枯竭,充分利用中低品位磷矿就成为我国磷化工行业可持续发展的关键。

本文介绍的“窑法磷酸”和“热法磷酸生产热能回收利用”这2项新工艺、新技术正符合目前这种形势的要求,而且生产效果十分显著。同时,这2个项目的研究开发,经历了10多年的艰苦努力、风风雨雨,目前已进入到工业规模装置试运行的关键阶段,为此,笔者建议主管部门和业内人士对这2个开发项目给予特别关注,大力提供各方面的支持和帮助,促使项目尽快实现工业化生产,为我国经济建设作出应有的贡献。■