

我国精细磷化工的发展思路和技术创新

贡长生

(武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430073)

摘要:近年来世界磷化工行业出现了国际化、大型化、精细化和专业化的发展趋势。本文根据我国磷化工行业的现状,提出我国磷化工行业今后的发展思路,同时对我国精细磷化工发展的重点领域和技术创新进行了详细的论述。

关键词:磷化工;发展;重点领域;技术创新;建议

中图分类号:TQ126.3

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2006)12-0001-07

Technical innovation and thoughtfulness of development on development of fine phoschemical industry in China

GONG Chang-sheng

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: The phochemical industry in recent years in the world has the development trends toward internationalization, enlargement, refinement and specialization. Based on the current situation of China's phochemical industry, some thoughts about its development in the future are put forward. Meanwhile, the technical innovation and emphasis fields of China's phochemical industry are discussed in detail.

Key words: phoschemical industry; development; major areas; technical innovation; suggestion

由于经济全球一体化进程的加快,以及资源、能源和环境问题的影响,近年来世界磷化工发展格局发生了很大的变化,国际化、大型化、精细化和专用化已成为世界磷化工发展的新格局和新特点。这种新格局拓展了我国磷化工发展的空间,但也使大的跨国公司的技术垄断性更强。如何在国内外市场经济的激烈竞争中抢抓机遇、迎接挑战,以什么思路来加快我国磷化工的发展,在哪些领域做大、做强我国的精细磷化工。这些是我国磷化工战线上的同仁必须认真思考和面对的问题。

1 我国磷化工的发展概况

我国磷化学工业经过“八五”、“九五”、“十五”时期的建设和发展,特别是近 10 年来产业布局和产品结构的调整,已逐渐形成母体产品(或基础产品)靠近原料产地,沿海地区重点发展磷系衍生物和精细磷化工的产业格局,产业布局趋于合理。目前我国磷化工企业有 500 多家,生产能力在 700 万 t/a 以上,年产量约 500 万 t(以实物计)。这些企业大部分集中在云、贵、川、鄂等磷资源比较丰富和上海、天津、江苏、浙江等靠近外贸出口市场而技术力量相对

较强的地区。

我国磷化工的发展特色鲜明,已形成以磷酸盐为主体,品种比较齐全,能满足国民经济发展需要的磷化工体系,成为世界上磷酸盐工业生产大国。2004 年我国黄磷的生产能力已达到 130 万 t/a,约占全世界黄磷总生产能力的 70%,年产量 78 万 t,成为世界上第一大黄磷生产国和出口国。目前我国饲料磷酸盐的生产能力达到 185 万 t/a,产量超过 150 万 t;三聚磷酸钠的生产能力达到 180 万 t/a,年产量近 100 万 t,居世界第一。湖北、云南、贵州、四川 4 省的黄磷、磷酸及其盐的生产能力与产量占全国总量的 90% 以上,成为我国磷化工生产的重要基地。

进入 21 世纪以来,我国磷化工发展的内涵得到了较大的提升,已从以磷肥和黄磷为主的初级磷矿加工发展成为以黄磷深加工和磷酸精细加工为主的精细磷化工产业,产品品种越来越丰富,应用开发领域越来越广泛,技术创新能力越来越强。

应该说,从生产能力和产量上看我国是磷化工生产大国,但不是磷化工经济强国。从产品种类和技术含量看,我国与工业发达国家相比,还存在较大的差距。尤其是生产规模普遍偏小,加工技术水平

较低;初级产品多,深加工产品少,普通产品生产能力过剩,精细化和专用化工产品不足,因此必须加快发展精细磷化工。

2 精细磷化工的发展思路

根据世界磷化工的发展态势,结合我国磷化工发展的实际,总体发展思路应按“一二三四五”的发展模式,即“围绕一条主线,实施两大战略,搞好三个加工,开发四项技术,做强五大产业”,以加快发展我国的精细磷化工。

2.1 围绕一条主线

“围绕一条主线”就是要紧紧围绕“合理开发与利用磷矿资源,加快发展我国磷化工,做大、做强精细磷化工产业”这一主线。磷矿资源是我国重要的矿产资源,磷化工在国民经济中占有极其重要的地位,与人们的日常生活和高新技术的发展息息相关。合理开发与利用我国的磷矿资源,加快发展磷化工,做大做强精细磷化工,是加快我国高新技术发展的需要,是实现我国社会和经济可持续发展的必然选择,也是世界磷化工发展的主旋律。我国具备这种发展环境和条件,应该抢抓机遇,加快发展。

2.2 实施两大战略

“实施两大战略”,一是高技术发展战略,高新技术是国际国内区域竞争的前沿和焦点。企业的建设和项目的选择,既要适应国情,更要跟踪时代,尽可能采用当代先进的科学技术,使其具有前瞻性。例如,中低品位磷矿加工利用技术、湿法磷酸的净化技术、精细磷化学品的绿色合成技术等,这些都体现了当代磷化工发展的高新技术,既要加强引进,为我所用,更要自主创新,发展新技术,提高竞争力。二是大公司、大集团发展战略,在经济全球一体化的大潮中,国际上的一些知名企业和公司进行兼并重组和产业结构的调整,以提高整体的技术水平和核心竞争力。我国磷化工企业生产规模普遍偏小,产品规格单一,技术水平较低,资源、能源消耗高,缺乏竞争力,往往难以应对加入 WTO 后国内外市场经济的挑战。应根据具体情况,因势利导,组成一些在国际上具有竞争力的磷化工集团,发挥整体的经济和技术优势,实行“精品”和“名牌”战略,强化质量意识,以技术促进发展,实现做大做强。

2.3 搞好三个加工

“搞好三个加工”,一是黄磷的深加工。黄磷是生产热法磷酸及磷化物的重要母体原料,更是制备精细磷酸盐和精细有机磷化工的重要基础原料。将

黄磷加工成 PCl_3 、 POCl_3 、 P_2S_5 等中间体,进而和醇、酚反应可以制备出亚磷酸酯、膦酸酯、磷酸酯、氯代磷酸酯、硫代磷酸酯等,被广泛用作水处理剂、抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂、表面活性剂、纺织印染助剂、皮革加工助剂、油品添加剂、催化剂和有机磷农药等。这是一大类高技术含量、高市场需求、高附加值的精细磷化工产品,也是精细磷化工中最有活力和最有发展前途的研究开发领域,已经成为黄磷深加工的重要发展方向^[1]。

二是热法磷酸的深加工。我国热法磷酸所占比重较大,在磷酸工业中达 70% 左右,大多数企业基本上是黄磷-热法磷酸-三聚磷酸钠和/或六偏磷酸钠,生产品种单一,产品规格较少,多为普通工业品,缺少精细磷化学品和专用磷化工产品。因此,更新观念,优化产品结构,搞好热法磷酸的深加工和精细化极为重要。

三是湿法磷酸的深加工。目前我国湿法磷酸的生产能力已达 600 万 t/a (P_2O_5 , 下同),2010 年将达到 1 000 万 t/a。随着我国高浓度磷肥的快速发展,供需趋向平衡,生产能力供过于求的状况日渐突出,搞好湿法磷酸的深加工和精细化是我国磷酸工业必须面对的问题。国内一些磷化工企业用净化的湿法磷酸或用净化湿法磷酸部分取代热法磷酸生产三聚磷酸钠和其他工业磷酸盐,这些成功的经验值得进一步总结和发扬光大。应该说,搞好湿法磷酸的深加工和精细化,用湿法磷酸生产精细磷酸盐,拓展产业链,将是我国磷酸盐工业从热法技术向湿法工艺转变的一个重大技术进步。

2.4 开发四项技术

“开发四项技术”就是研究开发促进我国磷化工可持续发展的 4 项重大技术:中低品位磷矿加工利用技术、湿法磷酸净化技术、精细磷化工的绿色合成技术以及废弃物的再资源化技术等。这是磷化工高新技术的系统集成,是制约磷化工发展的关键技术,也是提高我国磷化工产业核心技术竞争力所在。必须加大人力和资金的投入,按照科技专项组织技术攻关,突破技术“瓶颈”。

2.5 做强五大产业

“做强五大产业”即精细磷酸盐产业、精细有机磷化工产业、磷系新型功能材料产业、磷系高技术产业以及再资源化环保型产业。这是现代磷化工产业的集约化和产品的集群化,是发展高新技术的基础,是现代磷化工产业的核心竞争力所在,更是加快我国国民经济发展之必然。

3 重点发展领域

3.1 精细磷酸盐

纵观世界各国磷化工的发展概况,目前仍然是磷酸盐化工唱主角,估计今后还将持续相当长的一段时间。因为磷酸盐工业品种多,主要有磷酸钠盐、钙盐、钾盐、铵盐、锌盐、锰盐、铝盐等,生产技术相对比较简单,应用又比较广泛。尤其是三聚磷酸钠(STPP)和六偏磷酸钠(SHMP)属于多功能性的大宗磷酸盐产品,也是我国磷化工出口创汇的重要品种,应做强做优。从目前世界磷酸盐工业市场消费情况看,磷酸盐洗涤助剂和清洁助剂仍然是工业磷酸盐的最重要品种,占据工业市场消费的60%以上(见表1),而三聚磷酸钠是性能最优和应用最广的磷酸盐洗涤助剂。我国三聚磷酸钠的产量居世界第一,近50%销往世界各地,今后应进一步在多规格系列化、精细化和专用化方面做工作,创出特色品牌。

表1 世界磷酸盐工业市场消费情况^[2]

项目	消费百分比/%
洗涤助剂和清洁助剂	62
食品和饮料	10
农用化学品	7
水处理剂	5
金属表面处理	5
牙膏磨擦剂	2
其他	9

三偏磷酸钠(NaPO_3)₃用于改性淀粉的生产和Vc稳定剂,具有良好的市场前景。

食品磷酸盐在食品加工中作为品质改良剂和营养强化剂,对于加快食品工业的发展具有重要的意义。今后应重点发展食品级磷酸、磷酸钠盐、磷酸钙盐和焦磷酸铁盐等^[3],形成系列化、复合化产品体系,提高质量。

目前世界饲料磷酸盐的生产能力约1100万t/a,2004年产量达到6.64Mt。世界饲料磷酸盐的市场年需求量约为:北美洲1.595Mt,中国1.540Mt,西欧1.339Mt,拉丁美洲1.036Mt,前苏联(FSU)国家和中欧0.551Mt,非洲0.298Mt。预计今后5年世界饲料磷酸盐的增长速率约为4%,2010年将达到8.4Mt^[4]。在品种上,饲料磷酸盐包括磷酸钙盐、钠盐、钾盐、铵盐、镁盐以及锌盐、铁盐、铜盐等,品种达20多个,但主要品种为磷酸氢钙(DCP)、磷酸二

氢钙(MCP)和脱氟磷酸钙(DFP)。

次、亚磷酸及其盐功能多,应用广,应加快发展。尤其是次磷酸钠应适当做大,以优为主,重在质量,加强应用研究,拓宽国内和国际2个市场。

3.2 精细有机磷化工

以黄磷为原料,发展精细有机磷化工,这是一大类高附加值精细磷化工产品,也是磷化学工业发展的重要方向之一。

有机磷工业助剂是一大类新型工业助剂,随着我国合成材料工业和制造业的快速发展,应重点发展磷系阻燃剂和磷系抗氧化剂。磷系阻燃剂及其复合系列具有优良的阻燃性能又无环境污染的影响,已成为阻燃剂发展的主流,在磷系阻燃剂中应重点发展P-N系列和高分子磷酸酯等^[5-6]。磷系抗氧化剂重点发展季戊四醇双亚磷酸酯系列,以减少进口。

有机磷农药是农药的骨干品种,品种数达300多种^[7-8],我国黄磷消费结构中有约10%用于有机磷农药的生产。今后应根据国内外农药市场发展的需要,做强、做优草甘膦、乙酰甲胺磷等有机磷农药产品,扩大生产规模,提高经济效益;同时积极开发高效低毒新品种,如甲基■唑磷、甘氨硫磷、吡唑硫磷、乙嘧硫磷等,搞好有机磷农药的升级换代,大力发展绿色化学农药。

在精细有机磷化工中,含磷药物的开发是人们研究的热门课题。许多含磷化合物在抗菌抗病毒、消炎镇痛、抗肿瘤以及预防心血管类疾病等方面具有重要的应用^[9-10]。表2列举了一些含磷药物的重要品种。例如,福辛普利钠,化学名称为反式-4-环己基-1-[[[2-甲基-1-(1-氧代丙氧基)丙氧基](4-苯基丁基)氧磷基]乙酰基]-L-脯氨酸的钠盐,为抗高血压药物,系血管紧张素转换酶抑制剂,在人体内转变为具有药理活性的福辛普利钠,能降低血管紧张素II和醛固酮的浓度,扩张血管,已用于高血压和心力衰竭的治疗。研究表明,膦酸酯核苷具有广谱抗DNA病毒活性,其中一些还具有抗肿瘤作用,作为抗病毒药物,有的已被用于抗艾滋病的临床治疗^[9,11]。例如,替诺福韦(Tenofovir,化学名PMPA)显示出优良的抗HIV和HBV活性,作为HIV逆转录酶抑制剂,已于2001年经美国FDA批准用于临床治疗艾滋病的药物。西多福韦(Cidofovir,化学名[S]-HPMPC)可作为艾滋病毒(HIV)感染者的治疗药物。

表 2 含磷药物的重要品种和应用

分类	品种	应用
心血管药	福辛普利钠	抗高血压药
	果糖二磷酸钙	治疗心血管药
	环磷腺苷	抗心绞痛
	三磷酸腺苷	治疗心衰
	肉醇磷酸酯	强心剂
	磷酸丙吡胺	治疗心室早搏、房颤
	膦地尔	扩张血管
	肌苷磷酸钠	强心剂, 治疗心绞痛
抗肿瘤药	环磷酰胺/环磷氮芥	广谱抗肿瘤
	异环磷酰胺	广谱抗肿瘤
	氯磷酰胺	抗肿瘤
	曲洛磷胺	广谱抗肿瘤
	噻替哌	广谱抗肿瘤
	磷酸雌莫司汀	抗前列腺癌
	氟达拉滨	抗胰腺瘤, 淋巴瘤
	双二甲磷酰胺乙酯	抗肺癌
抗菌、病毒药	膦霉素	广谱抗菌素
	磷酸氯洁霉素	抗革兰氏阳性菌感染
	膦甲酸钠	抗病毒
	西多福韦	新型抗病毒药
	替诺福韦	抗艾滋病药
营养康复药	复合磷酸酯酰酶	肝营养康复药
	磷脂颗粒	改善机体新陈代谢

3.3 磷系新型功能材料产业

磷系化合物由于结构的多样性和应用的广泛性使得磷系化合物作为新型功能材料,如电子材料、光学材料、生物医学材料、特种材料等正异军突起,在关系国计民生和高新技术的发展中扮演着越来越重要的角色。

羟基磷灰石、磷酸钙生物陶瓷和聚磷酸酯等作为生物医学材料,对于救死扶伤、确保人们身体健康具有重要意义;而且带动一个新型生物医用材料产业的迅速崛起,生物医用材料及其制品每年以高达 10% 的速率递增。

固体电解质(又称快离子导体)是一种新的电子材料,在固态时具有熔盐或液体电解质的离子导电率,安全无害,使用方便,正逐步取代电解质溶液或熔盐电解质用于化学电源和电化学器件。磷酸盐作为固体电解质具有重要的应用,例如, Li_3PO_4 与 Li_4SiO_4 做成固熔体可作为固体电解质;具有质子导电性的 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ (NASICON) 用于钠电池; $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_4$ 用于银电池。特别是近年来高性能的锂电池发展很快,作为锂电池的正极材料有 LiFePO_4 、 LiPF_6 作为电解质材料。美国橡树岭国家实验室(ORNL)在 20 世纪 90 年代开发的锂磷氧氮(LiPON、Lithium Phosphorus Oxynitride)薄膜具有较高的离子导电率,极低的电子导电率,很宽的电化学稳定窗口,是一种性能稳定、全固态无机薄膜锂电池首选的电解质材料^[12]。

在磷系新型功能材料中最令人注目的是磷腈聚合物。聚磷腈是一类骨架由磷和氮原子交替排列的无机高分子化合物,可用通式 $[\text{NPX}_2]_n$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{R}, \text{OR}, \text{NHR}$ 等)表示,聚磷腈结构的多样性导致性质的多功能性,侧链的多种有机取代物赋予聚磷腈化合物新奇优良的特性。除了用作生物医用材料外,作为高技术材料在航空航天、军事工业、石油化工、光电子工业等领域具有重要的应用^[13-14]。迄今人们制备了数以百计的各种聚磷腈化合物,表 3 列出了部分聚磷腈及其功能材料的应用^[15]。

表 3 聚磷腈的特性和用途

聚磷腈	特性和用途
$[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$	微晶高聚物, $T_g = -76^\circ\text{C}$, 低温弹性体
$[\text{NP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_n$	微晶高聚物, $T_g = -84^\circ\text{C}$, 低温弹性体
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	$T_g = -66^\circ\text{C}$, 阻燃、化学稳定性好、成膜、纤维聚合物
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$	阻燃、成膜聚合物
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	能与很多金属盐类形成配合物、固体电解质
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	水溶性、成膜聚合物、固体电解质
$[\text{NP}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_n$	光敏性聚合物
$[\text{NP}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_2]_n$	液晶功能材料
$[\text{NP}(\text{N} \text{ 杂环})_2]_n$	阳极膜材料

续表

聚磷腈	特性和用途
$[\text{NP}(\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_n$	亲水性、药物载体、生物医学材料
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$	反应型阻燃剂
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br})_2]_n$	成膜聚合物、阻燃防火性能优良
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]_n$	耐油和化学药品、抗疲劳、 $T_g = -77^\circ\text{C}$, 良好低温弹性体
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H})]_n$	化学稳定性好、 $T_g = -27^\circ\text{C}$
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-P-C}_2\text{H}_5)]_n$	非卤阻燃剂 (LOI = 44)、低温弹性体、 $T_g = -68^\circ\text{C}$
$[\text{NP}(\text{NHCH}_3)(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_n$	生物膜材料
$[\text{NP}(\text{glucose})(\text{OR})]_n (\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CF}_3)$	生物医学材料

例如,聚氟代烷氧基磷腈是优良的低温弹性体材料,某些性能优于氟烃聚合物和氟硅氧烷聚合物,国外商品商标名为“PNF”。又如,含有过渡金属活性基团的聚磷腈是人们重点研究的领域之一,它显示出良好的电学和光学性能,可以制备出导电聚合物、磁性聚合物、高分子电解质材料、液晶材料。

3.4 磷系高技术产业

催化技术是现代化学工业的重要支柱,化学工业的进步和发展与各种新催化剂的研究开发和应用密不可分。在催化剂的研究开发中,手性磷配体配合物作为不对称催化合成的催化剂是极富于挑战性的研究领域^[16-17]。1968年, W. S. Knowles 第一个将手性磷钨配合物 (CAMP-Rh) 应用于功能化烯烃的不对称氢化反应。1973年, Knowles 又成功地将这种手性磷配体配合物催化剂用于治疗 Perkinson 病的特效药物 L-Dopa 的工业制备中。1988年, R. Noyori 等发现“超手性磷配体”(R)和(S)-2,2'-双(二苯基)-1,1'-联萘 (BINAP), 合成了一系列新型手性磷钨配合物,并成功地应用于包括脱氢氨基酸在内的多种前手性 C=C、C=O、C=N 双键的不对称氢化,其优异的对映选择性使手性钨配合物成为合成光学活性或生物活性产物的有效催化剂^[18],从而使这些手性磷配体配合物不对称催化成为制取手性醇、手性胺、手性酸、手性氨基酸等手性药物或药物中间体的绿色合成关键技术^[19]。表 4 列出了目前世界上一些公司应用不对称催化合成技术工业化生产具有光学活性的药物、香料、农用化学品等精细化工产品^[20]。

值得指出的是,2001年诺贝尔化学奖授予了 Knowles、Noyori 和 Sharpless 3位化学家,以表彰他们在不对称催化合成研究方面所取得的卓越成就,特别是他们将这些技术应用于多种手性药物和香料等

表 4 不对称催化在工业中的应用

反应类型	金属	产物	生产公司
氢化	Rh	L-多巴	Monsanto
	Rh	L-苯丙氨酸	Anic, Enichem
	Ru	沙纳霉素	高砂
	Ru	(S)-萘普生	Monsanto
	Ru	(S)-布洛芬	Monsanto
氢甲酰化	Rh	(S)-萘普生	Union Carbide
氢氰化	Ni	(S)-萘普生	Dupont
环氧化	Ti	(+)-disparlure	上海有机化学研究所
	Ti	缩水甘油	ARCO
	Ti	普萘洛尔	ARCO
	Mn	Cromakatin 类药	E. Merck
环丙烷化	Cu	Cilastatin	住友, E. Merck
异构化	Rh	(-)-薄荷醇	高砂
	Rh	铃兰香料	高砂
羰基还原	B	酶阻滞剂 MK-0471	E. Merck
	Ni	C ₁₄ -β-羟基酸	Hoffman-LaRoche

精细化学品的工业合成。这必将对 21 世纪不对称催化合成研究和工业应用产生深远的影响,激励化学家们更加关注精细化学品合成技术的创新和发展。

3.5 再资源化环保型产业

对于磷化工产业来说,黄磷炉渣、磷石膏和硫酸矿渣等均是不可避免的废弃物。这些废弃物的综合利用与再资源化,既是保护生态环境的需要,也是发展循环经济,实现人和自然环境的和谐与协调所必需的。例如,次磷酸钠生产中的磷化氢废气的综合利用,不仅可以消除磷化氢对环境的污染,而且可以衍生出一系列高附加值的精细磷化学品。利用黄磷尾气生产甲醇、甲酸、草酸等;利用黄磷炉渣生产建筑材料、微晶玻璃、保温材料等;利用磷石膏生产建筑材料、造纸填充料、硫酸钾类肥料和硫酸等。目前

国内的一些企业和科研院校都做了大量的工作,应尽快抓紧产业化。

4 加强技术创新

磷化工是一个资源依赖性强和技术密集度较高的产业,搞好科技攻关,加强技术创新,大力推进磷化工行业的科技进步,是做大、做强我国磷化工产业的关键所在。

4.1 中低品位磷矿加工利用技术

中低品位磷矿比例高是我国磷矿资源的主要特点,随着富矿的不断开采日渐耗竭,磷矿资源的贫化问题必将进一步突显出来。

4.1.1 选矿技术

加强选矿技术的开发是合理利用中低品位磷矿资源的主要途径之一。其关键是开发高效的选矿药剂、磷矿浮选装置和工艺技术,提高磷精矿的回收率和综合利用率,降低生产成本。

4.1.2 窑法磷酸技术

窑法磷酸(KPA)是美国西方石油研究公司(ORC)在 20 世纪 80 年代开发的一种制备工业磷酸的新工艺^[21],该工艺能充分利用中低品位磷矿和一般的生产设备来生产工业磷酸,因而引起了世界各国的广泛关注。其原理是基于氧化反应和还原反应的结合,将磷的还原和氧化在同一回转窑内完成。即在高温回转窑内,磷矿中的 P(V)被碳素还原,使磷矿中的磷呈蒸气状态(P_4)逸出。 P_4 和 CO 完成氧化燃烧反应,所放出的热量又供磷矿中磷还原反应所用。反应生成的 P_2O_5 进入窑气中,从回转窑尾端排出,经过干法除尘净化后,进入水合塔进行酸吸收,制得工业磷酸。由于多方面的原因,尤其是反应工程技术问题没有解决好,该工艺未能实现工业化,而且试验工作也被停止。

我国科学工作者在跟踪研究的基础上,提出了复合球团的包裹模型,开发出新型的包裹剂和双层包裹技术,解决了制约窑法磷酸工业化的关键技术难题。开发出 2 种窑法磷酸技术新工艺:以南京化学工业(集团)公司研究院江善襄先生为代表的隧道窑窑法磷酸技术和以长沙矿冶研究院侯拥和先生为代表的 CDK 回转窑窑法磷酸技术,两者各有特点,各有创新^[22]。长沙矿冶研究院与湖北保康县合作建设了一套 1 万 t/a CDK 窑法磷酸示范装置,湖北三新磷酸有限公司利用隧道窑法磷酸技术在宜昌猗亭开发区也建有一套工业装置,目前两者均在点火试车,完善生产工艺,解决工程化技术难题,以期尽

快实现工业化。

4.1.3 新型湿法技术

由中低品位磷矿直接制取湿法磷酸的技术,即新型湿法技术,属于原创技术,应充分利用现代科学技术,加强研究开发。

盐酸法是新型湿法技术中的一种。宜昌市仁和矿业有限责任公司利用原湖北省化学研究所相关技术,经过大量的实验,开发出盐酸分解磷矿制取工业磷酸的新工艺,目前正在进行放大实验,解决重点工程技术问题。

4.2 湿法磷酸净化技术

湿法磷酸的净化是举世瞩目的重大课题,为此各国投入了大量的人力、物力进行湿法磷酸净化技术研究和净化装置的建设^[23]。目前全世界净化湿法磷酸年产量超过 180 万 t(以 100% P_2O_5 计),约占工业级磷酸产量的 30%,而西欧净化湿法磷酸占其工业磷酸生产能力的 80% 以上。

湿法磷酸净化过程主要由重金属离子的去除、脱氟、除砷、过滤、有机物的去除、浓缩等步骤(或单元操作)构成。湿法磷酸净化方法按照原理可分为物理净化、化学沉淀净化和物理化学净化 3 种类型,具体净化方法包括化学沉淀法、溶剂萃取法、溶剂沉淀法、结晶法、浓缩法、离子交换法、电渗析法等。从国外研究开发和应用的情况看,溶剂萃取法是目前工业上用于制备净化湿法磷酸的主要方法^[24-25]。

目前湿法磷酸净化技术的发展呈现如下特点:

(1) 2 种和 2 种以上的净化方法联合应用。

(2) 利用现代科学技术开发高效净化装置和分离设备。

(3) 已工业化的湿法磷酸净化工艺集中采用溶剂萃取法和溶剂沉淀法,以溶剂萃取法为主。

(4) 溶剂萃取法净化流程有多种,有部分净化的“浅萃”法,也有全部净化的“深萃”法。湿法磷酸的净化程度取决于磷酸的最终应用,目前多数装置为“浅萃”法流程,而且做到了不同净化等级的 P_2O_5 分类使用,以降低湿法磷酸的净化成本。

湿法磷酸净化技术的关键是提高磷的回收率、节能降耗和简化工艺过程操作。目前湿法磷酸净化技术的研究主要集中在:特定离子的净化方法;开发出对阴、阳离子选择性均好的溶剂,提高溶剂对阴离子的去除率;寻找使用范围更广、回收更容易的溶剂。

应鼓励企业引进技术,支持高等院校和科研机构帮助消化技术。可采取引进和自主开发相结合,

在引进中加强消化吸收,在开发中加强自主创新,以开发出具有中国特色的湿法磷酸净化技术。

4.3 精细磷化工绿色合成技术

当今世界磷化工发展的方向是产品的精细化和专用化、合成技术的绿色化,特别是含磷药物和中间体的绿色合成技术、由黄磷直接合成亚磷酸和磷酸酯的绿色催化技术、磷系电子化学品的制备技术;高效低毒有机磷农药的研制;新型磷系阻燃剂的合成技术等。应加强研究开发,突破关键技术,以加快我国高新精细磷化工的发展。

4.4 废弃物资源化技术

加强磷化工“三废”治理和综合利用,搞好废弃物的减量化、无害化和资源化,这是发展循环经济、合理利用资源、实现可持续发展的重要一环。例如,黄磷尾气深加工技术、黄磷炉渣的综合利用技术、湿法磷酸中氟和碘的回收利用技术、磷石膏综合利用和制酸技术、硫酸矿渣的高效利用技术等,这些技术有利于节省资源,提高经济效益,消除污染,保护生态环境。

综上所述,我国精细磷化工产业要做强、做大,应落实科学发展观,依据循环经济的发展理念和环境友好的发展原则,以技术创新为动力,实施高技术、大集团的发展战略,加强资源整合,优化产业结构,积极发展精细磷酸盐化工,大力发展高新精细磷化工,搞好产业的集约化和产品的系列化,走新型工业化的发展道路。

参考文献

- [1] 贡长生.我国黄磷深加工发展方向的探讨[J].现代化工,2006,26(5):1-6.
- [2] Uppal N K. The indian scenario[J]. Fertilizer International, 2005(409):53-57.
- [3] 贡长生,齐国香.关于磷酸盐食品添加剂的几个问题[J].磷酸盐工业,1987(1):32-42.
- [4] Anon. Right place, right time[J]. Fertilizer Intenational, 2005(406):61-72.
- [5] 汪朝明,赵耀明.聚磷酸酯阻燃剂研究进展[J].塑料,2003,32(3):1-5.
- [6] Blundell C, Wuestenenk J. New developments in phosphorus flam retardants[J]. Speciality Chemicals Magazine, 2005, 25(7):40-41.
- [7] 贺红武,刘钊杰.有机磷农药的发展趋势与低毒杀虫剂的开发利用(上)[J].世界农药,2001,23(3):1-5.
- [8] 贺红武,刘钊杰.有机磷农药的发展趋势与低毒杀虫剂的开发利用(下)[J].世界农药,2001,23(4):26-31.
- [9] Hwang Jan-Taeg, Choi Jong-Ryoo. Novel Phosphonate nucleoside as antiviral agents[J]. Drugs of the Future, 2004, 29(2):163-177.
- [10] 赵玉芬,赵国辉,麻远.磷与生命化学[M].北京:清华大学出版社,2005.
- [11] Shirokova E A, et al. Uncharged AZT and D4T derivatives of phosphonoformic and phosphonoacetic acid as anti-HIV pronucleosides[J]. JMed Chem, 2004, 47(14):3606-3614.
- [12] 赵胜利,贾江议,文九巴,等.锂磷氧氮电解质在无机薄膜锂电池中的应用[J].材料导报,2005,19(4):38-40.
- [13] McWilliams A R, Dorn H, Manners I. New organic polymers containing phosphorus[J]. Top Curr Chem, 2002, 220:141-167.
- [14] Mario G, de Jaeger R. Polyphosphazenes: A review[J]. Top Curr Chem, 2005, 250:165-251.
- [15] 贡长生.聚磷腈的合成化学[J].弹性体,1998,8(3):57-62.
- [16] Bruwel J M, Buono G. New chiral organophosphorus catalysts in asymmetric synthesis[J]. Top Curr Chem, 2002, 220:79-105.
- [17] Tang Wenjun, Zhang Xumu. New chiral phosphorus ligands for enantioselective hydrogen[J]. Chem Rev, 2003, 103(8):3029-3069.
- [18] Ohkuma T, Kitamura M, Noyori R. Catalytic Asymmetric Synthesis[M]. 2nd ed. New York: VCH, 2000.
- [19] 贡长生,单自兴,等.绿色精细化工导论[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [20] 张生勇,郭建权.不对称催化反应-原理及其在有机合成中的应用[M].北京:科学出版社,2002.
- [21] Leder F, Park W C, et al. New process for technical-grade phosphoric acid[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1985, 24(3):688-697.
- [22] 宁培栋,殷宪国.我国窑法磷酸两条技术路线的评估与探讨[J].磷肥与复肥,2006,21(1):30-32.
- [23] Smith P. Fosbrasil: Brazils purified phosacid producer[J]. Fertilizer International, 2003(395):28-33.
- [24] Anon. Purifying wet-process phosphoric acid[J]. Phosphorus & Potassium, 1985(139):34-39.
- [25] 钟本和,陈亮,李军,等.溶剂萃取法净化湿法磷酸的新进展[J].化工进展,2005(6):596-602. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室