

利用磷肥行业副产氟硅酸 发展有机氟化工产业的研究

樊 蕾^{1*}, 杨亚斌², 普伟明²

(1. 昆明有色冶金设计研究院股份公司, 云南 昆明 650051;
2. 云南省化工研究院, 云南 昆明 650228)

摘要:本文以云天化 106 kt/a 氟硅酸(100%)为基础,构建了磷肥副产氟硅酸生产有机氟化工产品的产业链,并研究了该产业链具备的技术基础,进行了系统的技术和经济可行性分析。结论是利用磷肥副产氟硅酸发展有机氟化工产业在技术和经济上可行,对于磷肥行业发展循环经济具有重要意义,对带动氯碱等传统产业的发展具有推动作用。

关键词:磷肥;氟硅酸;发展;有机氟;可行性研究

中图分类号:TQ126.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0007-04

Development of organic fluorine chemical industry by using fluosilicic acid by-product from phosphate fertilizer industry

FAN Lei^{*1}, YANG Ya-bin², PU Wei-ming²

(1. Kunming Engineering & Research Institute of Nonferrous Metallurgy Co., Ltd., Kunming 650051, China;
2. Yunnan Research Institute of Chemical Industry, Kunming 650228, China)

Abstract: From the perspective of circular economy, the organic fluorine chemical industrial chain based on the fluosilicic acid by-product from phosphate fertilizer (the capacity of fluosilicic acid of YUNTIANHUA group: 106 kt/a) is established. The production technology and the economic feasibility are analyzed. The results show that it is feasible in technology and economy to develop the organic chemical industry by using fluosilicic acid by-product, which is important for the development of circular economy of phosphorus chemical industry. At the same time, it also drives the development of traditional industries, such as chlor-alkali.

Key words: phosphate fertilizer; fluosilicic acid; development; organic fluorine; feasibility

在湿法磷酸及磷肥生产过程中,副产大量的氟硅酸,磷肥企业一般将其制成低附加值的氟硅酸盐和氟化盐产品^[1],造成了氟资源的浪费。在我国,由于萤石资源有限,合理利用磷肥行业副产的氟硅酸显得尤为重要。在磷肥副产氟硅酸的开发利用方面,最具代表性的企业有河南多氟多化工股份有限公司、云南氟业化工股份有限公司、云南云天化氟化学有限公司、贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司等,产能约 30 万 t/a,生产的产品有氟化铝、冰晶石、氟化钠、氟化钾、氟化铵/氟化氢铵、六氟磷酸锂、无水氟化氢等。除贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司从事无水氟化氢的生产外,其他企业均生产无机氟化盐。

利用无水氟化氢与氯碱产业结合可以发展有机氟化工。有机氟化工产品因其具有高性能、高附加值,被称为黄金产业。产品主要包括氟化烷烃、含氟聚合物和含氟精细化学品三大类,氟化烷烃是当前

有机氟的主要产品,其中 R32、R410 是新型环保制冷剂,产品处于成长阶段;含氟聚合物主要有氟橡胶和氟塑料,品种有聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、氟化乙丙烯(FEP)、聚四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)、全氟烷氧基树脂(PFA)、乙烯三氟氯乙烯(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)等,其中 PTFE、PVDF 和 FEP 用量最大,产品处于成长阶段;含氟精细化学品则主要包括含氟中间体、含氟医药、含氟农药、含氟表面活性剂及各种含氟处理剂等,产品特征为品种多、用量小、附加值高,产品刚步入成长阶段,是氟化工行业中的高端应用。

本文以磷肥副产氟硅酸为原料,与氯碱产业结合,以云天化集团磷肥副产氟硅酸(100%) 10.6 万 t/a 的装置规模为基础,对磷肥副产氟硅酸发展有机氟化工的技术和经济可行性进行研究,以期为我国磷肥行业利用氟资源生产高附加值的有机

氟化工产品提供借鉴。

1 研究基础

1.1 研究范围

以磷肥副产氟硅酸、工业盐、电石为起始原料,充分利用副产物作为资源开展产品的深加工,形成一条较为完整的产业链。主要包括无水氟化氢、烧碱、聚氯乙烯(PVC)、甲烷氯化物(CMS)、二氟甲烷(R32)、五氟乙烷(R125)、二氟一氯甲烷(R22)、四氟乙烯(TFE)、聚四氟乙烯(PTFE)共 9 套装置。

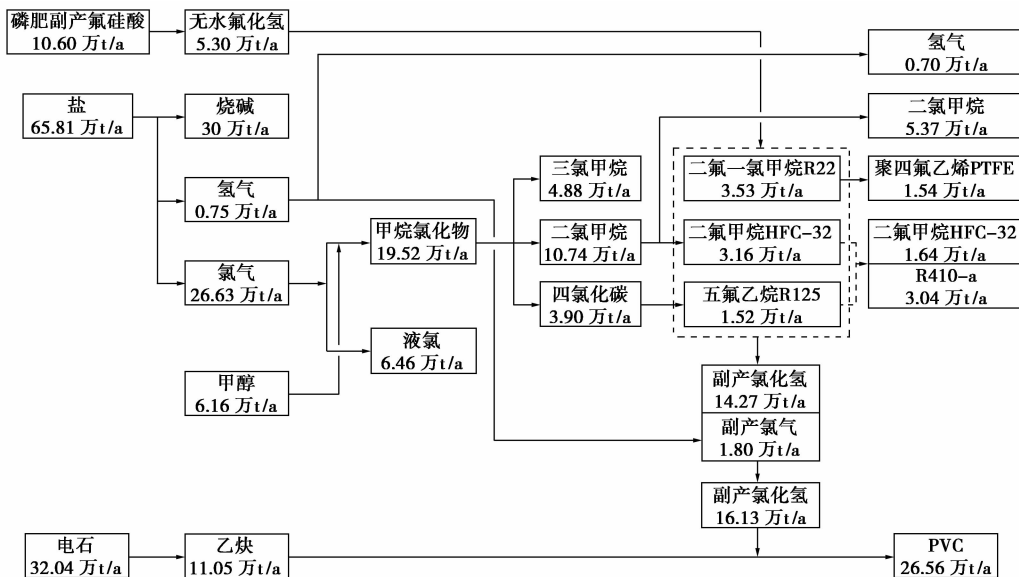


图 1 磷肥副产氟硅酸产业链及其物料平衡示意图

2 技术可行性分析

本产业链中,烧碱、PVC、甲烷氯化物、制冷剂(R22、R32、R125、R410a)、四氟乙烯、聚四氟乙烯的生产技术都较为成熟,磷肥副产氟硅酸生产无水氟化氢的工艺技术已步入了工业化应用阶段。

利用磷肥副产氟硅酸生产无水氟化氢技术,贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司已实现产业化,技术来源于瑞士 BUSS Chem Tech 公司^[2],先后建成了 1 万 t/a 无水氟化氢装置和 2 万 t/a 无水氟化氢装置各 1 套,产品质量可满足氟聚合物对无水氟化氢的质量要求,氟化氢含量 $\geq 99.95\%$,经中昊晨光化工研究院验证,产品可用于制冷剂及其下游产品的生产,副产稀硫酸返回磷肥装置回用。目前,相继投产和在建的项目还包括贵州省化工研究院与贵州开磷集团“产学研”合作,共同开发的“利用磷化工企业氟硅酸生产无水氟化氢”的自主创新技术,贵

1.2 装置规模

根据国家产业政策及行业准入条件,以云天化集团磷肥副产氟硅酸 10.6 万 t/a 的装置规模为基础,确定了研究范围内各装置的生产规模。装置规模分别为:无水氟化氢 5 万 t/a(2+2+1),烧碱 30 万 t/a, PVC 30 万 t/a, 甲烷氯化物(CMS) 2×10 万 t/a, 二氟甲烷(R32) 2×1.5 万 t/a, 五氟乙烷(R125) 1.5 万 t/a, 二氟一氯甲烷(R22) 3.5 万 t/a, 四氟乙烯(TFE) 2 万 t/a, 聚四氟乙烯(PTFE) 1.5 万 t/a。与氯碱产业结合,磷肥副产氟硅酸生产有机氟化工产品的产业链及物料平衡示意图见图 1。

州开磷集团利用该技术建成了 2 万 t/a 无水氟化氢产业化装置;瓮福达州化工有限责任公司建成了 2 万 t/a 氟化工项目;福建瓮福蓝天氟化工有限公司在建年产 1 万 t 无水氟化氢项目;湖北兴发集团、瓮福集团联合建设 3 套年产 2 万 t 无水氟化氢、3 套年产 1 万 t 白炭黑、3 套年产 3 000 t 氟化铵等生产装置及下游氟化工产品。利用磷肥副产氟硅酸生产氟化工产品已建和在建装置合计产能达到 40 万 t/a 以上。

烧碱装置采用离子膜技术。以离子交换膜为隔膜生产烧碱、氢气和氯气的技术,具有产品纯度高、工艺简单、能耗低和环境友好的特点,是较理想的烧碱生产方法;PVC 装置采用电石乙炔法,与乙烯氧氯法比较,该法不受石油资源的制约,且更具成本优势。更为重要的是,原料氯化氢来自于本产业链有机氟化工产品生产过程中副产的稀盐酸,稀盐酸经过盐酸解析回收氯化氢后用于 PVC 的生产,该技术

已成功应用于西南化工有限公司,该企业由原自贡鸿鹤化工(集团)有限责任公司与中昊晨光化工研究院整合成立。目前,国内烧碱、PVC产能分别达到3 100万 t/a、2 100万 t/a,最大的单套规模为60万 t/a烧碱、50万 t/a PVC,新建烧碱、PVC的起始规模要求为30万 t/a烧碱、30万 t/a PVC。

甲烷氯化物(CMS)装置采用甲醇法工艺,与甲烷法相比具有甲醇原料易得、甲醇及氯的利用率高、副产氯化氢量小、产品比例调节范围大、产品质量高等特点,因此,甲醇法生产甲烷氯化物在世界上已占绝对优势,各大生产公司均有自己成熟、有竞争力的独特工艺,技术成熟可靠。目前,国内的甲烷氯化物产能为180万 t/a,最大的单套规模为12万 t/a,新建甲烷氯化物的起始规模要求为10万 t/a。

聚四氟乙烯装置包括二氟一氯甲烷(R22)装置、四氟乙烯(TFE)装置和聚四氟乙烯(PTFE)装置。R22装置采用三氯甲烷氟化法,国内的生产技术水平基本与国外相当,技术成熟可靠。目前,国内的R22产能为80万 t/a,最大的单套规模为5万 t/a;四氟乙烯(TFE)装置采用R22工艺,即R22经热裂解,脱去氯化氢制得四氟乙烯,是工业上普遍采用的方法;聚四氟乙烯(PTFE)装置采用悬浮聚合法工艺,国内技术比较先进的是中昊晨光化工研究院的生产技术。目前,国内聚四氟乙烯产能为12万 t/a,最大的单套规模为2万 t/a。

二氟甲烷(R32)装置采用二氯甲烷氟化法,与甲醛氟化法、含氢氯氟烃氢解还原法相比,是更为可行的工艺路线,采用二氯甲烷气相氟化法污染小,易于控制和连续化生产,已成为工业合成二氟甲烷的主要方法,技术成熟可靠。目前,国内二氟甲烷产能为40万 t/a,最大的单套规模为2万 t/a。

五氟乙烷(R125)装置采用PCE法。该路线原料易得,成本较低、工艺简单,产品收率可达到97%~99%,是工业生产五氟乙烷的主导路线,技术成熟可靠。目前,国内五氟乙烷产能为10万 t/a,最大的单套规模为2万 t/a。

综上所述,本产业链各装置工艺技术都是国内企业普遍采用的工艺路线,工艺具有先进性、合理性,因此,本产业链设计在技术上是可行的。

3 经济可行性分析

3.1 计算依据

(1)建设期、经营期

项目建设工期按1年计,项目经营期按

13年计。

(2)成本费用

消耗定额因各企业所采用工艺与设备技术、生产规模、人员素质、自动化水平、企业管理等的不同存在较大的差异,本产业链各装置选用国内先进的消耗定额。制造费用由固定资产折旧费、修理费及财务制度规定的其他制造费用构成,其中折旧费根据固定资产分类,采用平均年限法计算,其他制造费按固定资产投资(扣除建设期利息)的7.00%估算;管理费用由无形资产摊销费,其他资产摊销费及其他管理费用构成。无形资产从投产年起10年平均摊销,其他资产从投产年起5年平均摊销,其他管理费按工资的1.00倍估算;销售费用按销售收入的2.00%估算;人员工资和福利费按5万元/a计算;不考虑土地费用。

(3)产品价格

聚四氟乙烯110 000元/t,烧碱2 000元/t,氢气20 000元/t,二氯甲烷4 000元/t,二氟甲烷(R32)18 000元/t,R410a 30 000元/t,液氯1 110元/t,聚氯乙烯(PVC)7 500元/t。

(4)销售税金及附加

项目建成投产第1年起按100%计;产品增值税率为17.00%;城市维护建设税和教育费附加分别按增值税额的5.00%和3.00%计;所得税取33.00%。

(4)利润分配

盈余公积金按15%提取;剩余利润全部作为偿还本金和应付利润分配给投资者。

(5)基准收益率:项目基准收益率按10%计。

3.2 计算结果

(1)制造成本

表1 制造成本表

序号	项目	单耗	含税单价/元	金额/元
(一) 烧碱装置				
1	原材料及辅材			1178.38
1.1	氯化钠/t	1.4625	310	453.38
1.2	纯碱/t	0.3	1600	480
1.3	氢氧化钠/t	0.1	2000	200
1.4	硫酸/t	0.1	450	45
2	燃料及动力			1397.5
2.1	动力电/度	2300	0.5	1150
2.2	新鲜水/m ³	36	2	72
2.3	燃料/t	0.27	650	175.5
3	副产品			0

续表

序号	项目	单耗	含税单价/元	金额/元
4	工资及福利费/人	300.00		50
5	制造费用			361.50
6	制造成本			2987.38
(二) PVC 装置				
1	原材料及辅材			4963.99
1.1	电石/t	1.2064	2800	3377.92
1.2	氯化氢/t	0.584	0	0
1.3	触媒/kg	1.4	300	420
1.4	液碱/t	0.0111	950	10.545
1.5	固碱/kg	1	2	2
1.6	化学品/kg	2.21	500	1105
1.7	活性炭/kg	1.00	15	15
1.8	硫酸/t	0.075	450	33.525
2	燃料及动力			660.4
2.1	动力电/度	500	0.5	250
2.2	新鲜水/m ³	10.8	2	21.6
2.3	蒸汽/t	2.16	180	388.8
3	副产品			-67.7726
3.1	电石渣转/亿匹	1	-0.18	-67.7726
4	工资及福利费/人	90.00		16.94
5	制造费用			311.47
6	制造成本			5885.03
(三) CMS 装置				
1	原材料及辅材			2256.34
1.1	甲醇/t	0.32	3400	1072.90
1.2	液氯/t	1.03	1111	1147.78
1.3	硫酸/t	0.08	450	33.75
1.4	液碱/t	0.002	950	1.9
2	燃料及动力			805.2
2.1	动力电/度	441	0.5	220.5
2.2	新鲜水/m ³	8.85	2	17.7
2.3	蒸汽/t	3.15	180	567
3	副产品			
3.1	硫酸/t	0.08	-150	-12.73
4	工资及福利费/人	140		35
5	制造费用			558.88
6	制造成本			3642.68
(四) R32 装置				
1	原材料及辅材			0
1.1	二氯甲烷/t	1.70	0	0
1.2	无水氟化氢/t	0.76	0	0
2	燃料及动力			372
2.1	动力电/度	240	0.5	120
2.2	蒸汽/t	1.4	180	252

3	副产品			0
4	工资及福利费/人	40		66.67
5	制造费用			694.08
6	制造成本			1132.74
(五) R125 装置				
1	原材料及辅材			57
1.1	四氯化碳/t	2.57	0	0
1.2	无水氟化氢/t	0.83	0	0
1.3	液碱/t	0.06	950	57
2	燃料及动力			1110.88
2.1	动力电/度	1053.6	0.5	526.8
2.2	新鲜水/m ³	4.04	2	8.08
2.3	蒸汽/t	3.2	180	576
3	副产品			0
4	工资及福利费/人	78		260.00
5	制造费用			795.85
6	制造成本			2223.73
(六) PTFE 装置				
1	原材料及辅材			0
1.1	三氯甲烷/t	3.18	0	0
1.2	无水氟化氢/t	1.06	0	0
2	燃料及动力			3691.54
2.1	动力电/度	3119.12	0.5	1559.56
2.2	新鲜水/m ³	17.46	2	34.92
2.3	蒸汽/t	1.4	180	252
2.4	天然气/m ³	527.16	3.5	1845.06
3	副产品			0
4	工资及福利费/人	176		586.67
5	制造费用			8319.09
6	制造成本			12597.29
(七) 无水氟化氢装置				
1	原材料及辅材			17008.50
1.1	氟硅酸(100%)/t	2.00	240	480
1.2	浓硫酸/t	36.73	450	16528.50
2	燃料及动力			1917.085
2.1	动力电/度	1173.4	0.5	586.68
2.2	新鲜水/m ³	46	2	92
2.3	蒸汽/t	6.88	180	1238.4
3	副产品			-13222.8
	稀硫酸(70%~75%)/t	47.99	-276	-13222.8
4	工资及福利费/人	60		60
5	制造费用			1156.79
6	制造成本			6919.58

注:原辅料消耗及投资数据来源于各装置项目可行性研究报告;含税单价为0元时,原辅料由装置自供。

(下转第 12 页)

以松香为原料合成的表面活性剂,按照在水中的电离情况分为 4 类,阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型。

2.1 松香类阴离子表面活性剂的合成

2.1.1 松香酸合成的阴离子表面活性剂

松香酸是松香的主要成分,由松香酸合成的阴离子表面活性剂包括 3 类,松香碱金属盐、松香磺酸盐及硫酸盐和松香酸-*N*-酰基氨基酸类表面活性剂。

松香碱金属盐是松香酸类最简单也是最早应用的一种表面活性剂,其中以由松香酸中和碱制备树脂酸钠为最早,广泛应用于洗衣皂生产,具有改变肥皂泡沫,增加边缘透明性的性能。

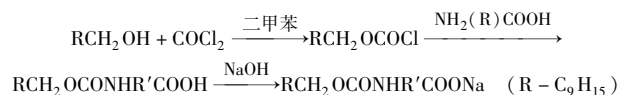
氯磺酸酯化由松香合成相应羟烷基酯的剩余羟基,然后用碱中和生成磺酸盐,若换用硫酸酯化,可得到硫酸盐类表面活性剂。良好的分散性和表面润湿性使它们在洗涤剂中作为主要成分。

由歧化松香与谷氨酸、肌氨酸以及多肽合成一系列松香酸-*N*-酰基氨基酸类表面活性剂,在硬水、重碱、重油污的条件下,仍具有良好的洗涤效果,因而适用于配制软性洗涤用品。

2.1.2 松香醇和松香胺合成的阴离子表面活性剂

松香醇聚氧乙烯醚和松香胺聚氧乙烯醚可用于合成琥珀酸单酯磺酸盐类阴离子表面活性剂。由松香醇与光气合成氯碳酸酯,再与氨基酸反应,合成最

早的 *N*-酰基氨基酸类阴离子表面活性剂。反应如下:



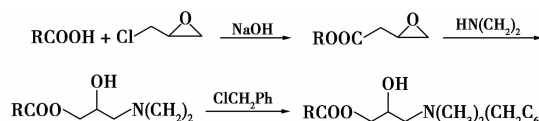
该类表面活性剂的溶解性能好且比较温和,有保护头发光泽、防止皮肤粗糙的功效。

2.2 松香类阳离子表面活性剂的合成

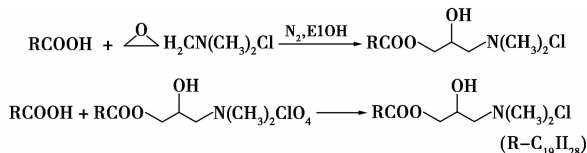
2.2.1 松香酸合成的阳离子表面活性剂

松香酸阳离子表面活性剂基本上都是季铵盐^[5]化合物,具有易降解、污染小等特点,属于一类“绿色”的表面活性剂。

(1) 松香酸与环氧氯丙烷在 150℃ 下生成松香缩水甘油酯,然后胺化、季铵化后制得季铵盐,反应如下:



(2) 松香酸经缩水甘油季铵盐直接酯化制备,反应如下:



以上表面活性剂可用作纺织工业的柔顺剂, PVC 塑料等的抗静电剂,有较强的抗菌、杀菌作用。

(上接第 10 页)

(2) 经济可行性分析

本产业链正常年销售收入 590 770.60 万元,年销售税金及附加 31 361.09 万元,年利润总额 151 894.18 万元,年税后利润 101 769.10 万元,财务内部收益率(所得税后)27.24%,投资回收期(所得税后)4.59 年,投资利润率 31.28%,投资利税率 37.74%,国内贷款偿还期 3.49 年。本产业链财务内部收益率(所得税后)27.24% 高于行业基准收益率 13%,因此,磷肥副产氟硅酸与氯碱产业结合生产有机氟化工产品在经济上是可行的。

4 结语

我国是世界上最大的磷肥消费市场。据中国磷肥工业协会统计:2013 年我国磷肥产量(以 P_2O_5 计)达 1 632.87 万 t,磷矿石每年消耗量在 1 亿 t 以上。磷矿的主要成分为氟磷灰石,含有 2% ~ 3.5% 的氟^[3],在湿法磷酸和磷肥生产过程中将副产大量

的氟硅酸,从中大约可回收 120 万 t 氟,磷肥企业如将传统氟硅酸钠产品转化成各种高性能、高附加值的有机氟化工产品,将有效提高磷矿中氟资源的利用率,降低企业生产成本,延伸产业链,提高企业的抗风险能力,使我国的基础磷化工产业逐步向精细化、高附加值方向发展。通过本产业链的可行性研究,证明磷肥副产氟硅酸与氯碱产业结合生产有机氟化工产品技术上和经济上是可行的,对我国磷化工发展循环经济起到了良好的示范作用,并带动氯碱等传统产业的持续、健康发展。

参考文献

- [1] 杜璐杉,李艳平. 磷肥副产氟硅资源综合利用现状及发展思路[J]. 磷肥与复肥,2013,28(1):66-69.
- [2] 管凌飞,张海燕. 我国磷矿伴生氟资源回收利用制无水氟化氢的发展现状及前景[J]. 有机氟化工,2014,(1):17-21.
- [3] 王贺宇,李建敏,刘晓红,等. 磷肥副产氟硅酸的发展现状及展望[J]. 江西化工,2005,(1):27-29. ■