♦ 磷酸磷铵♦

云南省湿法磷酸生产现状及其生产技术研究的建议

尤芳雯, 曾　波, 马兆宁

(云南省化工研究院, 云南 昆明　650041)

[关键词] 湿法磷酸; 生产技术; 建议

[摘　要] 介绍云南省湿法磷酸的发展状况, 对云南湿法磷酸生产工艺技术存在的问题提出了建议。

[中图分类号] TQ 126.3+5　[文献标识码] A　[文章编号] 1007-6220(2001)02-0024-04

Present status of WPA production in Yunnan province and some suggestions on its technological study

YOU Fang-wen, ZENG Bo, MA Zhao-ning

(*Yunnan Institute of Chemical Industry, Kunming, Yunnan* 650041, *China*)

Key words: wet process phosphoric acid; technology; suggestion

Abstract: The development of Yunnan's wet process phosphoric acid is examined and some suggestions in WPA researches are described.

湿法磷酸是高浓度肥料——重过磷酸钙、磷酸一铵、磷酸二铵和NPK复混肥的主要原料, 也是制造多种精细磷酸盐产品的中间原料。

世界磷酸总生产能力1998年已达3 900万吨(P_2O_5计), 其中美国1 220万吨、俄罗斯680万吨、其它发达国家860万吨、发展中国家780万吨, 中国总生产能力1998年已达300万吨。据国外资料报道, 1997年Rotem Amfert Negev投入运行世界最大、最新的Raytheon等温反应器, 湿法磷酸的生产能力为950 t/d P_2O_5。随着我国湿法磷酸技术的发展, 特别是我省磷化工技术的进步, 湿法磷酸生产技术的创新已成为提高我省湿法磷酸工业发展的重要课题。

1　云南省湿法磷酸的生产状况

目前我国湿法磷酸工业在引进国外先进技术和设备的基础上, 已建成106套装置, 生产能力达300万吨, 但装置规模较小, 工厂开工率不高, 生产的关键设备仍需从国外进口。

云南具有丰富的磷矿资源, "九五"期间磷化工已发展成为云南四大经济支柱产业之一。湿法磷酸工业是云南实施磷资源开发战略的主体, 1999年云南湿法磷酸的年生产能力已达48万吨P_2O_5, 到2000年生产能力达65万吨P_2O_5, 生产量约57万吨P_2O_5。湿法磷酸工业的快速发展, 为云南成为我国最大的磷化工生产基地打下了良好的基础, 并为我国磷化工的发展壮大起到了积极的促进作用。近年来, 云南云峰化学工业公司、红河磷肥厂、昆明化肥厂、昆阳磷肥厂、个旧化肥厂、宜良磷化工总厂、江川磷化工总厂和澄江磷化工总厂等相继建成了18套湿法磷酸装置, 总设计能力达64.5万吨/年P_2O_5, 除红河磷肥厂采用半水—二水法技术及昆明化肥厂采用半水法技术外, 其余均为二水法技术。在这18套装置中有2套是引进技术, 16套为国内自有知识产权技术。

通过近20年的发展, 我省的湿法磷酸在研究和实践中积累了设计、建设、管理等方面的经验, 具备了独立开发研究的能力, 工艺技术的多样性已使云南的湿法磷酸工业技术水平在全国处于前列, 并在磷矿的反应机理、萃取反应设备结构等方面取得了工业化的研究成果。但是, 我省的湿法磷酸工业与国外相比, 仍存在规模小、装置开工率低、消耗高、污染大、成本高等问题。为此, 全面系统地了解我省湿法磷酸的生产现状, 找准存在的问题, 加大技术难题的研究和突破, 消化吸收国内外先进的生产技术, 充分发挥现有装备的作用, 具有重要的现实意义。

2　云南省湿法磷酸生产存在的问题

2.1　湿法磷酸生产中的结垢问题

结垢是湿法磷酸生产存在的主要技术难题, 防

[收稿日期] 2000-12-05

[作者简介] 尤芳雯(1964-), 女, 福建泉州人, 工程师。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

止结垢的技术开发已成为提高湿法磷酸生产率和间接提高经济效益的关键。我省湿法磷酸生产中普遍存在管道和设备的结垢现象,因工艺和原料的变化所形成的结垢各不相同。二水法湿法磷酸的结垢,主要表现在磷酸萃取、过滤和浓缩系统上,一般 7～20 天清洗一次,需停车 8 h;半水法湿法磷酸的结垢主要是过滤和料浆输送系统,需 5～7 天清洗一次;半水-二水法湿法磷酸的结垢与上述两种方法相同,但在二水转化系统,结垢较为严重,需 7～8 天清洗一次。

2.2　萃取率低,P_2O_5 损失较大

我省湿法磷酸生产的反应槽有圆槽、方槽,多数是圆槽,使用的磷矿一般 P_2O_5 在 30% 以上,反应物料浆在槽中停留时间一般为 3.5～4.8 h。湿法磷酸生产由于低的洗涤率和萃取率,导致了 P_2O_5 的回收率低。云南省湿法磷酸生产现状见表 1～表 3。

表 1　云南省湿法磷酸生产厂洗涤率及过滤装置

工艺技术	厂　家	设计值洗涤率/%	实际值洗涤率/%	过滤装置
二水	云南磷肥厂	≥99	97	倾覆盘式
二水	云峰化学工业公司	≥97.5	96	带式
二水	个旧化肥厂	≥97	92～97	盘式
二水	昆阳磷肥厂	≥98	95	盘式
半水	昆明化肥厂	≥97	88.8～93.4	带式
半水-二水	红河磷肥厂	≥98	93～94	带式

表 2　云南省湿法磷酸的萃取率

工艺技术	厂　名	设计值萃取率/%	目前达到的萃取率/%
二水	云南磷肥厂	97	96
二水	云峰化学工业公司	≥98	91
二水	个旧市化肥厂	≥98	96
二水	昆阳磷肥厂	≥98	96.55
半水	昆明化肥厂	≥95	92.1～95
半水-二水	红河磷肥厂	≥98	98.5～99.5

表 3　云南省湿法磷酸的磷回收率

工艺技术	厂　名	设计值磷收率/%		实际磷收率/%
		不考虑机损①	考虑机损②	
二水	云南磷肥厂	96	93.12	94.6
二水	云峰化学工业公司	≥96.5	93.6	86.5
二水	个旧市化肥厂	95	92.2	88～93
二水	昆阳磷肥厂	≥90(厂规定值)	87.3	90.23
二水	昆明化肥厂	≥92	89	82～88.7
半水-二水	红河磷肥厂	≥97	94	94～95

注:①以石膏中残磷计算的磷收率;②考虑石膏中残磷与机损计算的磷收率。

2.3　磷酸杂质含量高,浓缩装置生产强度低

我省二水法湿法磷酸的浓缩装置,采用低位闪蒸浓缩,蒸发器的加热管为石墨列管式换热器,生产磷酸浓度为 52% P_2O_5 商品磷酸时,由于萃取磷酸杂质含量高,粘度较大,絮凝沉淀物较多,导致生产条件难以控制,操作困难,生产装置的能力大幅度下降等。目前,我省湿法磷酸生产的浓缩磷酸浓度基本不超过 48% P_2O_5,而国外湿法商品磷酸浓度为 52%～54% P_2O_5,为适应国际商品磷酸市场的要求,急需提高商品磷酸浓度并解决相应的生产技术。

表 4　云南省二水法湿法磷酸浓缩酸浓度　%

厂　名	设计值 $w(P_2O_5)$	实际值 $w(P_2O_5)$
云南磷肥厂	48～50	46～48
云峰化学工业公司	52	42～46
个旧市化肥厂	47～48	45
昆阳磷肥厂	48～50	45

2.4　污染严重,影响生产环境

湿法磷酸生产的污染主要来自三个方面。废气为反应系统中的含氟尾气,现有的含氟废气吸收装置,基本上能达到环保的要求,但吸收产生的稀氟硅酸综合利用技术尚不完善;目前湿法磷酸生产难以利用和治理的废水为加工氟硅酸钠时产生的含氟废水,许多工厂将稀氟硅酸销售给乡镇企业生产氟硅酸钠,转嫁污染源;湿法磷酸产生的磷石膏废渣是最大的污染,其综合利用技术的开发是世界性的技术、经济难题,国内正努力寻求可行的解决方案。

2.5　生产成本高,市场竞争力不强

我省湿法磷酸生产的成本在国内是较低的,为 1 800 元/吨 P_2O_5 左右,但与国外相比,则相差甚远。俄罗斯的磷铵生产成本为 145～160 美元/吨(折人民币 1 160～1 280 元/吨),这样低的成本,我省的磷铵肥料是难以与之竞争的。目前,我省湿法磷酸产量的 90% 以上是为本厂生产高浓度磷复肥提供原料,如果使我省成为湿法磷酸商品生产基地,则其进入市场面临的第一个问题就是产品价格。

3　存在问题的原因分析

云南省湿法磷酸生产存在的问题主要有以下几个方面,它们之间是相互联系、相互制约的。

3.1　磷矿源的多变

20 世纪 80 年代末、90 年代初建设的湿法磷酸厂,是根据当时进行的磷矿评价作出的萃取率、洗涤率、回收率设计,而在以后几年的生产中,无法达到设计要求,主要是矿源的改变以及矿中杂质含量的不同引起的,如云南磷肥厂设计的矿源是上蒜磷矿,符合设计时萃取率 96%,洗涤率 98% 以上的要求,但后来由于评价矿的贫化,采用了其它地方的矿种,

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

如安宁、海口磷矿，由于矿种不同带来杂质的不同，形成生产的条件也不同，因此，对生产影响就较大。湿法磷酸生产中矿种不稳定，其生产磷酸的条件就难以控制，这是影响萃取率、洗涤率、回收率的因素之一。

3.2 磷矿中的杂质含量

湿法磷酸生产最关键的技术就是要生成结晶粗大、均匀、稳定，易从反应料浆中分离，易于过滤、洗涤的磷石膏。影响结晶的主要因素是磷矿的杂质。磷矿中铁、铝、镁等有害杂质影响粗大结晶的形成，因矿种中杂质含量高，形成细碎的晶体，容易堵塞滤布，影响过滤。另外，云南省滇池地区磷矿酸不溶物高，分散性泥质多，也易造成过滤强度低，形成结垢，造成设备管道的堵塞，增大设备和管道的负荷，形成较强的腐蚀和磨损，缩短使用寿命。此外，磷矿中含有的 K、Na 高，生产中就有大量的氟硅酸钾、钠盐生成，这也是造成管道堵塞的原因之一。磷矿中的杂质含量不仅影响磷酸的产量和质量，而且对磷铵产品的外观影响较大。

我省湿法磷酸生产用矿大多是原矿，且多数工厂没有均矿场，来什么矿就用什么矿，进矿质量不稳定，造成了操作控制的困难，工艺指标不能优化，波动大。而国外的湿法磷酸生产均采用富集的商品矿，很少受杂质波动的影响，这使我省与国外湿法磷酸生产在工艺技术上出现差异。昆阳磷肥厂采用尖山擦洗矿，结垢堵塞现象就不严重，每月只需清洗一次。

3.3 设备构材不好，装置不太匹配

设备管道腐蚀和磨损与所用的构材有很大关系，尤其是反应器、搅拌器及过滤器的滤布。传统的反应槽是由钢衬橡胶，或不锈钢衬橡胶再衬石墨砖或碳素砖，此种构造检修、维护较麻烦。其它设备多采用低碳钢衬胶或不锈钢。目前使用的 CD4M 铜较好，耐磨、坚固，使用寿命为 0.5～1 年。因此，如果生产厂家在选材上仅考虑价格的因素，而忽视使用寿命，则选材不当将最终增大成本，而不是节省资金。装置的不匹配主要表现在一些扩建的湿法磷酸厂，如昆阳磷肥厂设计能力为 1.5 万吨/年 P_2O_5，但现已扩建为 3.0 万吨/年 P_2O_5，反应槽有能力，但由于浓缩系统与过滤系统不匹配，影响了生产的连续性和产量。

3.4 对引进的设备、技术消化吸收不够

近 20 年来，我省湿法磷酸生产主要引进的设备和技术是过滤系统及工艺技术，尚有部分指标的控制未掌握，在工艺技术上已能达到国产化，但有些设备仍需进口，尤其是泵、加热器、搅拌器等关键设备。设备材料国产化不足，造成了湿法磷酸生产高投入、高成本的局面。另一方面，引进设备、技术的消化吸收速度较慢，当解决了技术问题后，设备的损耗也达到了 70% 以上，形成解决了管道的问题，过滤问题又出现了，过滤问题解决了，泵和真空系统的问题又出现了。开车以来整个生产系统一直没有达到最佳的设计状态，影响了产量和质量。

4 进一步开展湿法磷酸生产技术的研究及建议

4.1 云南磷矿生产湿法磷酸的工艺评价研究

磷矿是生产湿法磷酸的主体，磷矿品质的变化是影响湿法磷酸工艺的主要因素。我省以滇池地区磷矿为主，80 年代科研工作者已对滇池地区磷矿进行了系统评价研究，取得了滇池地区磷矿加工湿法磷酸的工艺控制参数，并指导湿法磷酸工业生产。但是随着磷资源的使用和挖掘，新开发的磷矿以及原有磷矿资源品质的较大变化，同时磷矿资源贫化也较为严重，因此，继续开展磷矿生产湿法磷酸的工艺评价仍是我省磷矿资源开发的重要课题。建议大型湿法磷酸生产厂建立自己的湿法磷酸工艺评价研究装置和相应的研究机构，其它磷酸生产企业可根据使用的磷矿变化委托具有评价资格的研究单位进行磷矿的工艺评价研究。

4.2 磷矿原矿的均化技术研究

云南湿法磷酸的生产均采用原生磷矿，其品位变化不均衡。据报道，国外有关磷矿原矿的均化技术早在 20 世纪 70 年代中期就已使用，并起到稳定磷矿原料品质、稳定磷酸生产工艺指标的作用，同时国外还采用矿物调节剂技术，调整磷矿的化学组成，改进湿法磷酸生产工艺中的技术问题。建议针对云南省湿法磷酸生产状况，开发或利用矿物调节剂以降低有害杂质含量，达到改善磷矿有效利用的目的。随着磷矿的贫化，今后应进行中低品位磷矿在湿法磷酸生产中的应用研究。

4.3 磷石膏结晶改良剂技术的研究

为了改善磷石膏的结晶，提高过滤强度，结合云南磷矿的特点系统地进行磷石膏结晶改良剂技术的开发研究很有必要。据报道，在 NH_4^+ 存在时，二水磷石膏的结晶形状会发生明显聚合，形成较大的球形聚晶，同时还表现出较好的过滤性能。另据报道，在湿法磷酸生产工艺中，调整 F^-、Al^{3+}、SiF_6^{2-} 在生产中的比例，可使湿法磷酸生产中的磷石膏形成较易过滤的球状聚晶体，缩短过滤时间，提高生产效

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

率。湖北化学所已开发了磷石膏结晶聚晶技术，但用于云南磷矿，其聚晶技术的结晶稳定性不好。磷石膏结晶改良剂技术的研究范围较宽，建议针对自身的资源状况开展研究工作。

4.4　湿法磷酸阻垢剂技术的开发

湿法磷酸阻垢剂技术的开发是近年来国内外普遍重视和研究的课题，国外早在 70 年代初期就已开发磷酸阻垢技术，但由于各地所用磷矿原料品质存在差异，且阻垢剂的适应性较差，使得磷酸阻垢技术的推广难以奏效，特别是对磷矿中 Fe^{3+}，Al^{3+}，Mg^{2+}，F^-，K^+，Na^+ 等杂质含量以及磷酸浓度的变化较难适应。我国湿法磷酸阻垢技术的使用从 90 年代中期开始，引进了荷兰与澳大利亚的阻垢剂，应用于半水磷酸生产中，但效果不理想。我院自 1995 年开始进行半水磷酸生产阻垢剂的研究，并取得了一定的效果，但对我省湿法磷酸生产的阻垢技术综合研究尚未深入的进行。

4.5　湿法磷酸清洁生产技术

环保问题一直是湿法磷酸生产的难题，它阻碍着湿法磷酸工业的持续发展。为合理利用磷矿资源，需改进含氟废气的吸收设备、技术，以及吸收废液加工副产品的新技术开发；湿法磷酸生产中废水和冷却水的封闭循环尚需进一步改进设备结构；磷石膏废渣是湿法磷酸生产中需治理的环保难点，也是世界性湿法磷酸清洁生产技术的创新点。目前开发成功的工业化技术主要是磷石膏煅烧制取水泥和硫酸，但投资较大，生产成本较高，经济上不合理。鉴于我省磷石膏基本为堆置，目前的利用价值不高，建议从事农化技术研究时，以磷石膏和黄磷渣混合后进行覆土种植，待技术发展后再进一步开发利用。

5　结语

发展云南省湿法磷酸工业是建立云南磷化工支柱产业和我国最大的磷加工基地的重要组成部分，继续开展湿法磷酸工业的技术创新是我省磷化工跨世纪发展的战略方针。建成磷酸生产基地，第一要建成商品磷矿基地，加强对磷矿生产的规范化管理，为我省湿法磷酸的生产提供优化的磷矿条件；第二要加强湿法磷酸生产工艺技术的科研力量，增加相关的研究经费，着重解决目前湿法磷酸生产存在的技术问题，研究应着眼于节能、增产、降耗，所开发的技术应针对我省磷矿的品质，符合其特点，做到能耗、污染低，且设备和材料国产化程度高，具有较好的防腐、耐磨性；第三要加快消化吸收引进的技术，完善装置技术的国产化，尽快使我省的湿法磷酸生产形成规模；第四要提高磷酸质量，扩大市场份额。由湿法磷酸衍生的精细磷产品在市场上有较高的附加值，而这些精细磷产品产量和质量又受原料磷酸的影响。因此，为了适应云南省磷化工的长远发展规划，应重视湿法磷酸的产量和质量。

[参考文献]

[1] John L Martinez, et al Raytheon's isothermal reactor process [J]. Phosphorus & Potassium, 1997, (211): 45.
[2] Schorr M, et al Mineral modifiers improve WPA production [J]. Phosphorus & Potassium, 1996, (202): 41.
[3] Phosphoric acid technology [J]. Phosphorus & Potassium, 1997, (212): 25.
[4] Corrosion and wear resistant alloys in phosphoric acid service [J]. Phosphours & Potassium, 1997, (208): 18.
[5] Phosphoric acid technology at large [J]. Phosphorus & Potassium, 1997, (209): 55.
[6] John Sinden. Phosphoric acid round table is revived [J]. Phosphorus & Potassium, 1997, (210): 37.
[7] 江善襄. 磷酸、磷肥和复混肥料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
[8] 化学工业部建设协调司, 化工部硫酸和磷肥设计中心. 磷酸、磷铵、重钙技术与设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社. 1996.
[9] 黄斌. 世界湿法磷酸供需现状和展望[J]. 云南化工, 1994, (4): 21－22.
[10] 胡明南. 湿法萃取磷酸中高效搅拌装置的研究、开发及利用[J]. 磷肥与复肥, 1999, 14(5): 3－6.
[11] 刘亦武. 过滤机在湿法磷酸生产中的工艺设计分析[J]. 化肥工业, 1998, 25(3): 6－9.
[12] 雷武. 突尼斯 SIAPE 公司的磷酸萃取技术[J]. 磷肥与复肥, 1997, 12(4): 66－68.

专　利　介　绍

专利申请号: 97109171　　**公开号**: 1205995
专利名称: 粒状普通过磷酸钙的制造方法
文摘: 一种粒状普通过磷酸钙(简称普钙)的制造方法，它将传统粉状或与块状混合的普钙，加入适量的中和剂钙镁磷肥，中和其中的游离酸及多余水分。再经破碎、造粒、干燥、筛分后，即得粒状普钙。该产品克服了粉状或与块状混合的传统普钙存在的缺点，既提高了有效磷的利用率，又适应了现代农业对普钙的需求，是一种很有发展前途的产品。

专利申请号: 97108251　　**公开号**: 1212962
专利名称: 回收利用喹吖啶酮系列颜料含磷废水生产磷酸氢钙的方法
文摘: 回收利用喹吖啶酮系列颜料含磷废水生产磷酸氢钙的方法，属于自废水制造磷肥技术领域。目的是提供一种回收利用喹吖啶酮系列颜料含磷废水生产磷酸氢钙的方法。用化学中和反应法分离废水中的磷酸，直接生产磷酸氢钙肥料。回收利用磷酸制作磷肥产品，磷肥的肥效超过或相当于其它品种的磷肥，并且还循环利用废水，进行封闭循环。无二次污染。方法简便可行。回收率高，利用资源，综合治理，变废为宝，保护环境，支援农业。

专利申请号: 97207566　　**授权公告号**: 2286752
专利名称: 外环流氨化反应器
文摘: 一种外环流氨化反应器，由蒸发分离器、反应管和循环管串联组装成环形体系。蒸发分离器上开有中和料浆出口和蒸汽出口，蒸发分离器内安装有除沫器、筛板、进酸管、导液管和十字消旋板。循环管上设置有进酸管，反应管上设置一个或一个以上的通入氨与蒸汽的喷头，喷头的安装方式是轴线与反应管轴线垂直或其轴线相对于反应管轴线倾斜。该反应器的喷头不易堵塞，氨酸反应速度、循环速度大为提高，可广泛用于氨酸的中和反应。

(下转第 64 页)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net