

HUANGLIN FANYINGRE DE
HUI SHOU YU LIYONG

黄磷反应热的回收与利用

◎ 梅毅 宁平 著

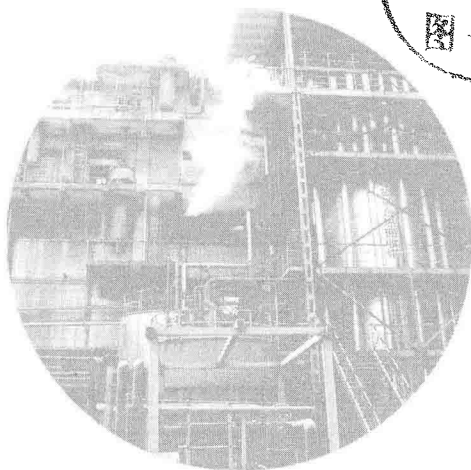


化学工业出版社

HUANGLIN FANYINGRE DE
HUI SHOU YU LIYONG

黄磷反应热的 回收与利用

◎ 梅毅 宁平 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书提出了利用自身反应产物进行高温防腐的热法磷酸反应塔结膜物防腐技术,揭示了黄磷与自然空气高温燃烧条件下结膜物的形成机制,获得了形成结膜物的各项控制参数,并以结膜物研究成果为基础,建立了能较为真实反映特种燃磷塔内流动、燃烧与传热过程的综合数学模型,详细系统地分析了影响特种燃磷塔黄磷反应热回收的各结构与运行参数,提出了特种燃磷塔的优化设计方案,可指导大型特种燃磷塔的工程设计。

本书可供从事磷化工研究、生产的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

黄磷反应热的回收与利用/梅毅,宁平著. —北京:化学工业出版社, 2015. 4

ISBN 978-7-122-23656-2

I. ①黄… II. ①梅…②宁… III. ①黄磷-反应热-热回收
IV. ①X781

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第076840号

责任编辑:靳星瑞

装帧设计:韩飞

责任校对:王素芹

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张11 字数114千字 2016年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

前言



热法磷酸是将电炉法生产的黄磷，用空气燃烧氧化成双分子五氧化二磷 (P_4O_{10})，然后 P_4O_{10} 进一步水化成磷酸的过程。热法磷酸按燃烧和水化的组合分为一步法流程和两步法流程。20 世纪 80 年代至 20 世纪末，人们致力于热法磷酸生产装置的连续稳定运行和大型化，产品主要服务于工业和食品行业。热法磷酸一步法因其流程短，单系列装置能力大，占据了世界 85% 的份额。但是，热法磷酸一步法不能回收黄磷反应热，其反应热通过凉水塔排放至大气环境中。进入 21 世纪，节能低碳成为时代发展主题，黄磷反应热的回收与利用技术的研究与开发进入快速发展时期，热法磷酸两步法因其燃烧与吸收分别设置，为黄磷反应热的回收与利用提供了基础条件，成为热法磷酸生产的主流工艺。

中国是黄磷和热法磷酸生产大国。黄磷装置集中于云南、湖北、贵州、四川四省；热法磷酸产能则主要分布在消费与交通枢纽地区，集中于广西、云南、江苏、湖北、贵州、四川六省（自治区），总生产能力及产量均超过世界产能和产量的 70%。中国成功开发的直接利用自然空气燃烧黄磷的热能回收利用技术——带热能回收的燃烧水化两步法，采用了燃磷塔与反应热回收装置相结合的整体设计方案来回收黄磷反应热。所设计的具有反应热回收装置的特种燃磷塔，同时具备两个功能。其一，能满足磷化工生产的要求，相当于化工设备中的一个反应塔；其二，能满足反应热回收的要求，相当于热工设备中的工业锅炉。该技术在国内外获得全面推广和应用，带动了热法磷酸新一轮的技术进步，自 2001 年产业化至今，其装置能力占据了国内热法磷酸总生产能力的 75% 以上。

我国开发的直接利用自然空气燃烧黄磷的热能回收技术分为两个发展阶

段。第一阶段是 2001—2008 年，在国际上首次开发了利用普通自然空气燃烧黄磷副产工业低压蒸汽（设计压力 $\leq 1.2\text{MPa}$ ，操作压力 $\leq 1.0\text{MPa}$ ）的技术，覆盖了国内约 55% 的磷酸产能，获得 2008 年度国家技术发明二等奖。2008 年至今，围绕装置大型化与能源利用效率的提高，在前期工作基础上，开发了黄磷反应热副产中压蒸汽及其大型化技术的热能回收与利用系统，副产蒸汽压力从 $\leq 1.0\text{MPa}$ 提高到 3.9MPa ，单系列工业磷酸装置能力从 6.5 万吨/年提高到 10 万吨/年，是国际上具有热能回收装置的最大单系列装置，产业化装置覆盖了国内 21% 以上的磷酸产能。

本书从热法磷酸反应塔结膜物防腐机理研究入手，研究了磷燃烧后的 P_4O_{10} 与 H_2O 的反应产物及其性质，提出利用其反应产物物理性质的差异来控制并防止高温酸性气体对设备材质的腐蚀，揭示了黄磷与自然空气高温燃烧条件下结膜物的形成机制，提出了结膜物腐蚀控制参数。即利用高温低水分条件下 P_4O_{10} 与 H_2O 反应产物在 490°C 以下冷凝形成固体结膜物的特点，控制结膜物的形成来阻断高温酸性腐蚀性气体与燃烧塔内壁面的直接接触，反应塔材质的防腐问题就由含磷酸及其聚合物的高温腐蚀性气体对设备材质的强腐蚀转化为固体结膜物对设备材质轻微腐蚀的影响。研究表明，该结膜物对 316L 材质的腐蚀率 $< 0.06\text{mm/a}$ ，从而有效解决了回收黄磷反应热过程中高温（平均 2000°C ，局部高温可达 $2600\sim 2800^\circ\text{C}$ ）下腐蚀性气体对设备材质的强腐蚀性。

以结膜物防腐机理为基础，结合燃烧理论、化学反应工程原理，建立了能反映特种燃磷塔内的流动、燃烧与传热过程的综合数学模型，对不同工况下特种燃磷塔内的流动、燃烧与传热进行了数值模拟，可系统地分析影响大型特种燃磷塔余热回收的各结构与运行参数，提出特种燃磷塔的优化设计方案，为工程放大提供了工程设计指导。

以防腐机理和腐蚀控制方法为主线，以数值计算结果为基础，以提高副产蒸汽压力与设备大型化为目标，通过研发双环形上集箱及其防腐结构、变径管与下集箱连接结构、磷喷枪局部冷却水箱结构，实现了特种燃磷塔的结构创新。其中，通过降低翅片宽度，降低了翅片中心温度；采用双环形的内、外上集箱满足了特种燃磷塔生产中压蒸汽的强度要求；采用变径管与下集箱连接技术，配合小

冷却水箱的新型结构，既满足了下集箱的强度要求，确保了结膜物的形成，同时也保证了自然水循环的安全性；磷喷枪采用局部冷却水箱结构有效避免了高温腐蚀的发生，保证了特种燃磷塔的正常运行。采用同一下集箱环管与环形内外连通的上集箱相连，或上下集箱之间的径向多层排管技术，在设备直径不变情况下获得了足够的换热面积，实现了特种燃磷塔的大型化。

本书是基于我们 20 年科研工作的总结，重点围绕回收黄磷反应热副产中压蒸汽及其大型化的原理、设计、工程化展开讨论，是专门论述黄磷反应热回收与利用的科技专著，可以作为从事基础磷化工技术人员的参考书，其中的结膜物防腐原理可以推广到有反应产物产生并能隔绝反应介质与设备直接接触的工业应用领域。

本书凝结了项目组所有成员的心血，这里要特别感谢宋耀祖教授、杨亚斌教授、蒋家羚教授、王政伟教授、龙萍教授、莫宾高工、何锦林董事长、刘秋生教授、梁慧力高工、马航副教授、刘宝庆副教授、梁雪松高工，以及雷波、赵香等同志在项目工作中所做出的贡献。

由于我们水平有限，书中不妥之处，敬请广大读者批评指正。

梅 毅

2016 年 1 月



第 1 章 国内外研究进展 1

1.1	国内外磷化工发展现状及其趋势	4
1.2	热法磷酸生产与应用	6
1.3	热法磷酸与湿法净化工业磷酸	9
1.4	热法磷酸技术研究现状	13
1.5	CFD 数值模拟	20
1.5.1	CFD 概述	20
1.5.2	CFD 模型理论	22
1.5.3	CFD 在热法磷酸生产中的应用	30

第 2 章 热法磷酸反应塔结膜物防腐研究 33

2.1	腐蚀问题	35
2.2	结膜物形成的条件研究	40
2.2.1	实验室研究	41
2.2.2	中间试验研究	52
2.2.3	生产状态下高温结膜物研究	58
2.2.4	结膜物导热性质的测试	60
2.2.5	水分极限实验	65
2.3	结膜物对 316L 材质腐蚀测试	68
2.4	结膜物的形成机制	70
2.5	结膜物形成条件及其腐蚀控制	76
2.6	本章小结	77

3.1	物理模型	81
3.1.1	大型特种燃磷塔的几何尺寸	81
3.1.2	反应物的物理化学性质	83
3.2	数学模型	84
3.3	网格划分及数值解法	87
3.4	边界条件	88
3.5	数值模拟计算和优化	90
3.5.1	喷枪高度对温度场、流场、浓度场的影响	90
3.5.2	喷枪安装角度对温度场、流场、浓度场的影响	95
3.5.3	不同空气过剩系数对流场、温度场、浓度场的影响	100
3.5.4	燃磷量对流场、温度场、浓度场的影响	105
3.5.5	不同塔高、塔径对流场、温度场和浓度场的影响	108
3.5.6	方形塔与圆形塔的比较	115
3.6	本章小结	121

4.1	利用黄磷反应热副产中压蒸汽的特种燃磷塔结构与装备	127
4.1.1	双环形上集箱及其防腐结构	127
4.1.2	变径管与下集箱的连接结构	135
4.1.3	磷喷枪局部冷却水箱结构	137
4.2	具有多排管多集箱的大型化装备技术	138

4.2.1	大型化特种燃磷塔开发的目 的与意义	138
4.2.2	特种燃磷塔大型化的技术途 径	139
4.3	特种燃磷塔大型化的工程实 践	145
4.3.1	设计原则与方法	145
4.3.2	黄磷反应热回收与利用的工程 化开发	147
4.3.3	磷酸(热法)生产技术规范	154
4.3.4	国内外黄磷反应热回收与利用 技术的比较	159
4.4	本章小结	162

≡ 第 **1** 章 ≡

国内外研究进展



磷是核酸、蛋白、细胞膜遗传生命物质中最重要元素，没有磷就没有生命^[1]。磷是生命物质，在庄稼养料（肥料）、牲畜养料（饲料）、食品添加剂中必不可少；磷是工业的基础元素，在材料、农药、医药、冶金、化工等领域应用广泛^[2]，磷化工是现代化学工业的重要组成部分，是发展国民经济的重要基础，是发展高新技术的重要支撑^[3]。

截至2012年底，全球磷矿总储量670亿吨，主要分布在摩洛哥和西撒哈拉、中国、阿尔及利亚、叙利亚、约旦、南非、美国和俄罗斯8个国家或地区，合计占世界储量的比重为94.6%。我国查明磷矿资源储量200.66亿吨，分布遍及全国27个省、自治区、直辖市，但主要分布在湖北（45.12亿吨，22.49%）、云南（44.56亿吨，22.21%）、贵州（31.68亿吨，15.79%）、四川（22.13亿吨，11.03%）和湖南（19.79亿吨，9.86%），五省查明资源总量占全国的81.37%。除四川所产磷矿大部分自给外，其他绝大部分地区所需磷矿均依赖云南、贵州、湖北三省供应。据中国化学矿业协会统计，2012年中国磷矿产量9529.5万吨，表观消费量9233.6万吨（折 P_2O_5 30%）。其中，中国80.5%的磷矿石用于生产磷肥，10.4%用于生产黄磷，8.6%用于饲钙及其他消费，0.5%用于出口^[4]。经过近50年的发展，形成了云、贵、鄂、川四大磷化工生产基地。目前，我国磷肥、黄磷、三聚磷酸钠、饲料磷酸盐等产品的产能、产量、消费量已跃居世界前列，涉磷产业年产值达到万亿元以上。

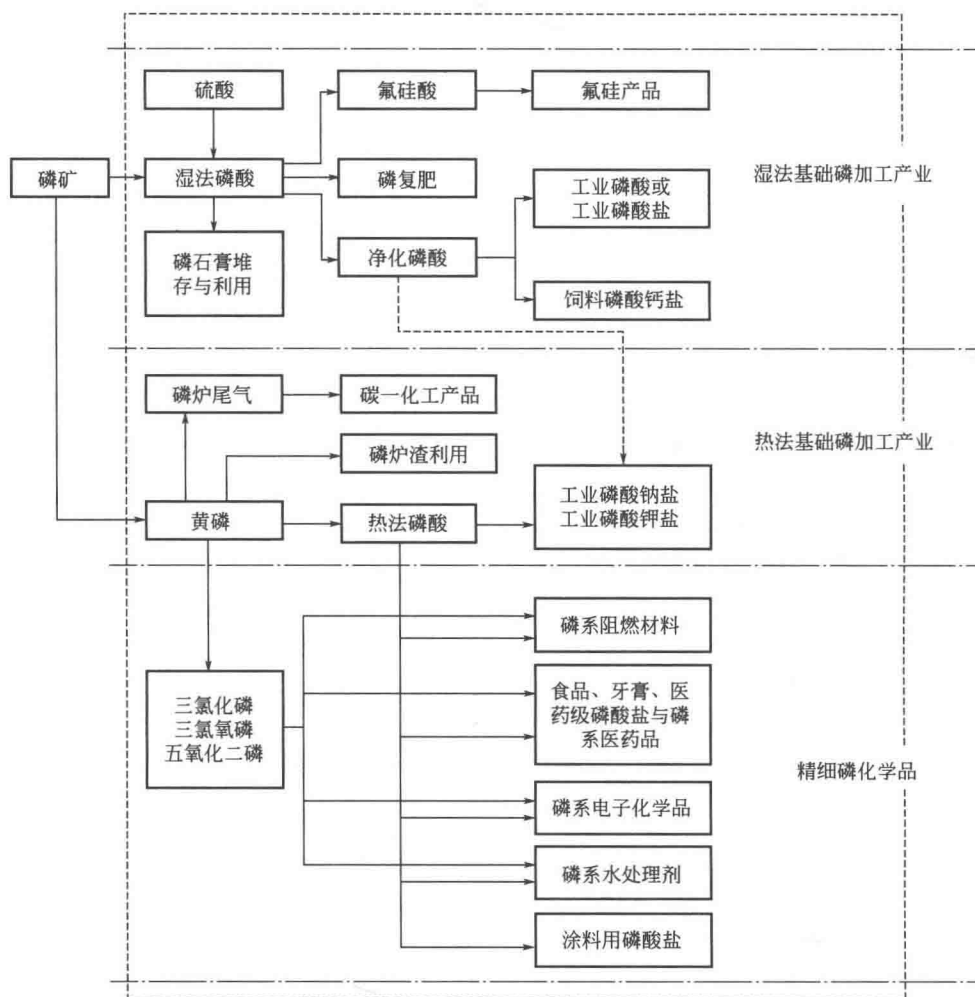


图 1.1 磷加工产业分类

1.1 国内外磷化工发展现状及其趋势

磷化学工业包括基础磷化工和精细磷化工两大产业^[5] (图 1.1)。基础磷化工是指利用化学反应生产含磷基础化学品



的工业，包括湿法磷加工与热法磷加工两大产业板块，是一个相对于精细磷化工的概念。基础磷化工产品有较为统一的产品标准，单一产品市场年需求量大（一般在每年 10 万吨以上），既可作为产品直接使用，又可作为精细磷化工产品的原料。精细磷化工是指利用化学反应生产含磷精细化学品的工业，其特点是以满足下游产品功能需求为目标，牌号多，单一牌号产量小，总产值小，但单位产品利润率高。精细磷化工产品也可称为功能性磷化学品，其质量与规格取决于最终消费品所需要的功能和性能，包括应用于电子、洗涤剂、阻燃剂、表面活性剂、水处理剂、食品、牙膏、医药、农药等产业的磷化学品。磷矿主要用于磷肥生产，约占全球磷矿消费总量的 85%（图 1.2）。湿法磷酸 90% 以上用于磷肥生产^[6]。

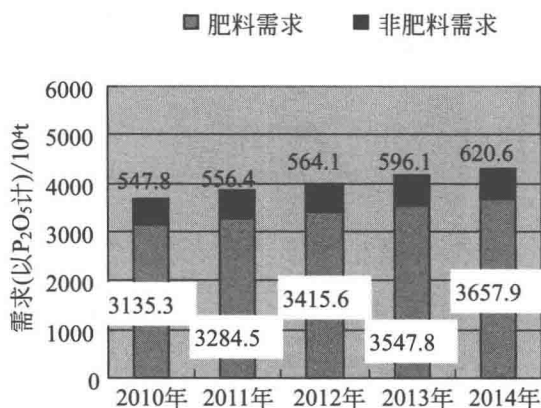


图 1.2 世界磷肥需求及其预测

21 世纪以来，世界磷化工不断发展，产能产量不断增加（图 1.3），尤其是发展中国家的发展更为迅速。中国、沙特、摩洛哥依托磷矿资源，大力发展基础磷化工，占据了化肥、

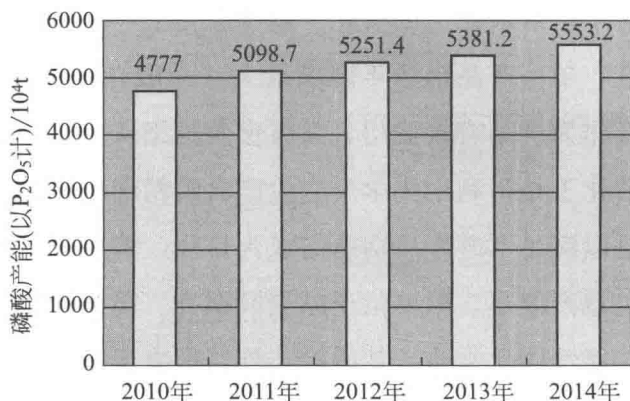


图 1.3 世界磷酸产能及其预测

黄磷、工业磷酸的绝大部分市场份额，发达国家则转向发展精细磷化工产品。

1.2 热法磷酸生产与应用

热法磷酸是磷矿加工产业的基础产品之一，主要用于电子化学品、阻燃材料、功能性磷酸盐产品的加工，如液晶、芯片的高纯电子级磷酸，动力电池正极材料磷酸铁锂，食品级、医药级、牙膏级磷酸盐等。

中国是黄磷和热法磷酸生产大国，总生产能力及产量均超过世界产能和产量的 70%。黄磷产能集中于云、鄂、贵、川四省，热法磷酸产能则主要分布在消费与交通枢纽地区，集中于桂、云、苏、鄂、贵、川等六省（自治区）^[7]。图 1.4 给出了中国 2009—2013 年的黄磷产量、表观消费量、净出



口量的数据。图 1.5 给出了中国 2009—2013 年热法磷酸产量图。从图 1.4、图 1.5 可以看出，国内黄磷、热法磷酸产量近 5 年来基本稳定。

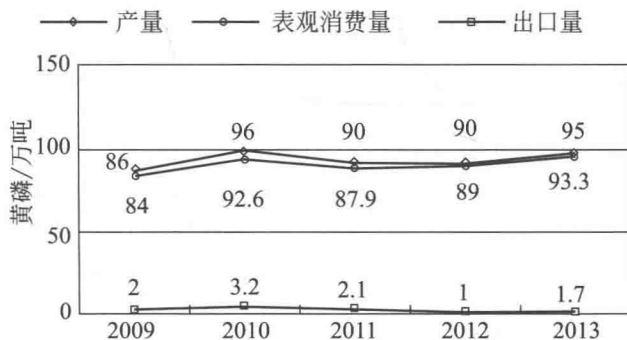


图 1.4 中国 2009—2013 年黄磷产量、表观消费量、净出口量示意图

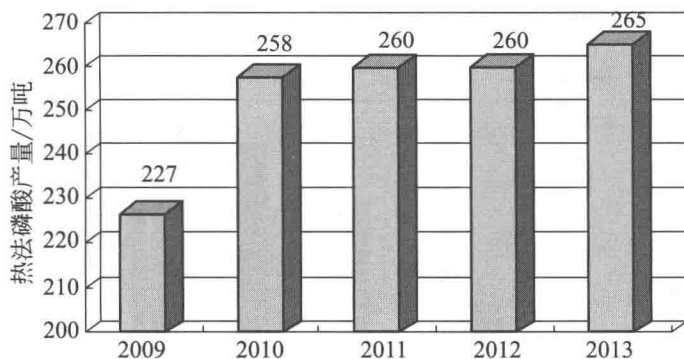


图 1.5 中国 2009~2013 年热法磷酸（实物）产量示意图

世界上有 200 多种功能性磷化工产品，我国可生产近百种^[8]，其中以磷酸为原料、产量在 10 万吨/年（不含饲料级磷酸钙盐）以上的有磷酸二氢钾、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠

(DSP)、磷酸三钠 (TSP)、六偏磷酸钠 (SHMP)、三聚磷酸钠 (STPP)、磷酸二氢钙 (MCP)、工业磷酸一铵 (MAP)、工业磷酸二铵 (DAP) 等；产能在 1~10 万吨/年的有磷酸钾、磷酸锌、磷酸铝、磷酸脲、磷酸二氢锌、磷酸氢钙 (DCP)、磷酸三钙 (TCP)、磷酸二氢铝、焦磷酸钠、酸式焦磷酸钠、亚磷酸、焦磷酸钾、次磷酸钠、聚磷酸铵、磷酸二氢铝、氯化磷酸三钠等。

以热法磷酸为原料生产的产品主要覆盖了工业级、食品级、医药级、电子级磷酸及其磷酸盐，应用领域包括洗涤剂、医药、食品、电子、汽车、陶瓷、钢铁、涂料、饲料、阻燃剂、工业催化剂等。图 1.6 给出了近年来功能性磷化学品在相关领域的市场增长率。全球食品、牙膏、医药用磷酸盐的产销量自 2006 年以来以年均 3% 幅度增长，且以磷酸钠盐、磷酸钙盐占主导地位。

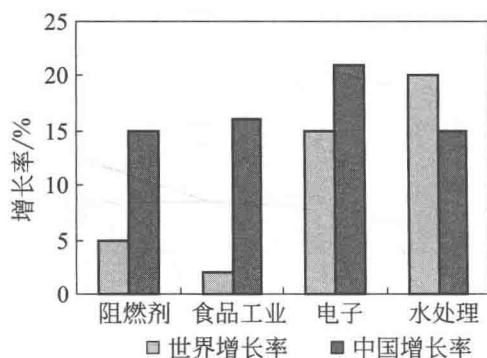


图 1.6 功能性磷化学品相关领域的市场增长率

高纯磷酸用于半导体刻蚀、集成电路板清洗、液晶清洗^[9,10]；磷酸铁锂用于锂离子电池正极材料。涂料磷酸盐用