

文章编号:1674-2869(2017)06-0541-09

饲料磷酸盐的绿色可持续发展生产技术

李自炜¹, 吴宁兰², 龚家竹^{2,3*}

1. 自贡市化工研究设计院, 四川 自贡 643000;
2. 成都千砾金科技创新有限公司, 四川 成都 610041;
3. 湖北金三源科技有限公司, 湖北 枝江 550302

摘要:在绿色可持续化学发展要求下,探讨了在饲料磷酸盐生产过程中,磷矿中磷、钙、氟、硅等主要元素资源的全利用、无机酸的循环利用及耦合工艺利用,包括磷石膏中的硫资源循环利用;磷石膏中钙资源生产建筑胶凝材料的工艺;磷矿中钙资源作为磷酸钙盐产品的钙资源的工艺;湿法磷酸生产中磷矿的氟资源回收工艺;高硅磷矿生产低硅磷石膏的湿法磷酸生产工艺等绿色可持续的饲料磷酸盐生产技术。

关键词:饲料磷酸盐;绿色可持续;耦合工艺;循环利用

中图分类号:TQ126.3 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2017.06.004

Green Sustainable Chemical Technology in Feed Phosphate

LI Ziwei¹, WU Ninglan², GONG Jiazh^{2,3*}

1. Zigong research and Design Institute of Chemical Industry, Zigong 643000, China;
2. Chengdu Challenge Scientific and Technological Innovation Co., LTD, Chengdu 610041, China;
3. Hubei Goldensun Technology Co., LTD, Zhijiang 550302, China

Abstract: Under the requirement of green sustainable chemical development, the novel technologies for full utilization of phosphate rock were discussed, containing the utilization of main elements resources (phosphorus, calcium, fluorine and silicon, etc.), the recycling of inorganic acid and the adopting coupling process in feed phosphate production. The cyclic utilization of sulfur resources in phosphogypsum, the building cementitious materials produced by calcium in phosphogypsum replacing primary limestone ore, the full utilization of calcium resources in phosphate rock as raw material of feed calcium phosphate product to reduce the consumption of limestone and lime, the whole process recovery technology of fluorine resources in phosphate rock by wet-process phosphoric acid production, the wet-process phosphoric acid technology to produce low silicon phosphogypsum by high silicon phosphate rock and the green sustainable feed phosphate production technologies were investigated in this study.

Keywords: feed phosphate; green sustainable; coupling process; cyclic utilization

饲料磷酸盐因含动物营养需要的主要矿物质营养源,是优良的家禽、家畜饲料中的磷、钙营养补充剂^[1-4]。饲料磷酸钙主要品种为:磷酸二氢钙

(mono calcium phosphate, MCP);磷酸氢钙(calcium hydrophosphate, DCP);磷酸一二钙(mono-dicalcium phosphate, MDCP);磷酸三钙(tricalcium phos-

收稿日期:2017-05-08

作者简介:李自炜,工程师. E-mail:bamboog@vip.163.com

*通讯作者:龚家竹,高级工程师. E-mail:bamboog@vip.163.com

引文格式:李自炜,吴宁兰,龚家竹. 饲料磷酸盐的绿色可持续发展生产技术[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(6): 541-549.

LI Z W, WU N L, GONG J Z. Green sustainable chemical technology in feed phosphate[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6): 541-549.

phate, DFP). 这些以满足饲料质量与饲喂标准需要的脱除了有毒有害元素的磷酸盐^[5-9], 是除磷肥外的第二大宗磷化工产品。

饲料磷酸盐的消费量, 代表一个国家或者地区的经济发展与生活水准, 它与饲料的生产及动物营养技术密不可分。然而, 传统的饲料磷酸盐的生产, 仅是将磷矿资源中的磷作为产品中的元素予以加工使用, 而将其中的其它元素作为废物处理掉, 再加入需要的钙元素原料, 这不利于资源的全利用及节约资源的目的。所以, 饲料磷酸盐的生产、消费量与饲料的生产和科学使用紧密相连, 生产技术更需要在两者界面上重视与结合^[10-13]。

据“中国养殖业可持续发展战略研究”重大咨询项目^[14], 由中国工程院组织 22 位院士、220 多位专家组成的智库于 2013 在北京结题推出系列研究报告所述, 在人口持续增长、城镇化进程加快及收入增加等因素驱动下, 中国养殖产品消费量在 2030 年之前养殖业都处于高速发展时期, 以 2020 年和 2030 年两个时间段, 中国养殖业产值占农业总产值(种植业和养殖业产值之和)比重, 将分别达到约 52% 和 55%。具有生态文明的绿色可持续化学意义上的饲料磷酸盐生产技术正在孕育和起步, 生产应面对绿色可持续发展的要求。

第一次绿色革命发生在 20 世纪 60 年代初, 因农作物杂交技术的创新, 使作物产量成倍提高。第二次绿色革命由世界粮食理事会第 16 次部长会议于 1990 年首次提出: 改善生态和环境质量, 降低生产成本, 实现可持续发展^[15]。

由于化学及化学工业在人类生存的衣、食、住、行中占有举足轻重的地位, 因此, 全球有 20% 的科学家在从事化学的研究, 因而化学领域研究的技术进步占全球科技进步的成果 50%。由于其工业发展中, 全球环境和生态问题日益严重, 化学工业中“绿色化”和“可持续性”呼声高涨, 因此各国化学工业发展规划中更加突出了绿色可持续化学—Green Sustainable Chemisty(GSC)^[16]。GSC 内容包括从化学品的设计、原料选择、制造方法、使用方法、回收利用等全生命周期中的各环节进行技术创新, 考虑环境、健康、安全要素, 节约资源和能源。GSC 技术体系的四个目标: 一是和谐环境, 减少废物的产生; 二是摆脱资源制约, 节约资源; 三是脱离能源制约, 节约能源; 四是提高生活质量, 减少对环境污染的风险。

所以, 现有饲料磷酸盐的生产所需要的磷原料磷矿, 见表 1 所示(贵州某矿典型组成), 仅利用

了其中的磷资源及工艺部分须要回收的部分氟资源, 而其余的钙、硅、氟等没有得到完全充分的利用, 且参与反应的无机酸为除掉这些“非利用资源”, 带来更大的废副产品需要处理与堆放, 现有生产技术已不适应 GSC 的发展目标, 需要进行技术创新。

表 1 贵州某商品磷矿化学组成
Tab. 1 Chemical composition of a commercial phosphate ore in Guizhou %

序号 No.	成分 component	质量分数 mass fraction	序号 No.	成分 component	质量分数 mass fraction
1	P ₂ O ₅	32.93	6	F	3.20
2	CaO	49.20	7	灼失	6.36
3	MgO	2.45	8	CO ₂	4.93
4	Fe ₂ O ₃	1.03	9	SiO ₂	4.59
5	Al ₂ O ₃	0.69	10	酸不溶物	4.61

1 饲料磷酸盐生产磷矿中钙资源的自身全利用

1.1 磷矿中的钙资源

磷矿中元素资源如表 1 所示, 主要元素磷、钙、硅、氟、镁, 按磷矿的化学组成为氟磷酸钙[Ca₅F(PO₄)₃]计算, 其 $m(\text{CaO})/m(\text{P}_2\text{O}_5)=280/213=1.314\ 6$, 其多余钙是以氟化钙和其它氧化钙存在于磷矿中; 作为饲料磷酸盐如前述又以钙盐为主, 理论上讲只要将这些多余的钙采用化学分离方法逐渐取走, 就可生产饲料磷酸钙盐; 而现有生产多数是采用硫酸或盐酸将磷矿中的钙元素全部分离掉, 再加入石灰石或石灰生产, 既没有利用磷矿中的钙资源, 且还要开采原生的石灰石矿产资源, 这需要 GSC 生产工艺技术予以创新。

1.2 脱氟磷酸钙生产工艺

饲料脱氟磷酸钙(defluorinated feed phosphate, DFP), 因加工原因也称之为磷酸钠钙, 分子式表述 Ca₄Na(PO₄)₃。脱氟磷酸钙因直接使用磷矿进行脱氟, 其磷矿中的全资源利用率最高, 完美到几乎将磷矿中所有元素全部利用, 包括脱除的氟化物回收; 但是因其生物效价低, 即饲养动物吸收率低而将已利用的磷资源又浪费掉了, 按公认仅有质量分数 70%~80% 的动物磷消化吸收利用率算, 就有质量分数 20%~30% 的磷进入动物粪便中^[1,7-11]。所以, 这就需要耦合技术创新与发展。

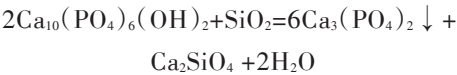
1.2.1 脱氟磷酸钙生产原理 饲料脱氟磷酸钙的

主要化学组成为 $\text{Ca}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaNa-PO_4 、 Ca_2SiO_4 、 CaSiO_4 的可变组成体、或磷酸三钙和磷酸钙的固熔体. 它是以天然氟磷灰石矿为原料在高温下烧结或熔融的化合物. 主要的工艺过程是将磷矿粉和各种辅料混合后,于 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下烧结进行脱氟,冷却而得的产品. 可按三种方式进行生产,其三种方式的化学反应基础原理分别如下:

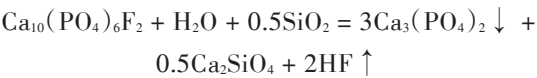
1)高温下($1\,300\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\,450\text{ }^\circ\text{C}$)水热法处理磷矿石的生产原理



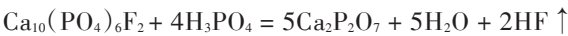
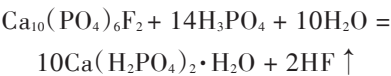
在磷矿中 SiO_2 存在下发生以下发应:



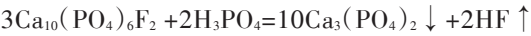
总反应为:



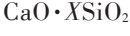
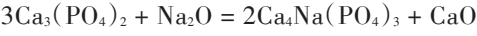
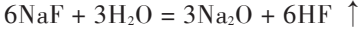
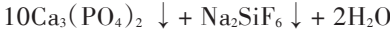
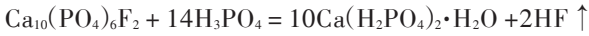
2)高温下加入磷酸处理磷矿石的生产原理



总反应为:



3)高温下加入磷酸和碳酸钠处理磷矿石的生产原理



总反应为:



其生产产品的组成为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ 、 CaNaPO_4 和 CaSiO_4 等所构成之固熔体. 此方法为全球DFP生产经典方法,且作为全球产品质量标准,此标准指导全球商业生产方法.

1.2.2 脱氟磷酸钙生产流程 生产工艺流程如图1所示.

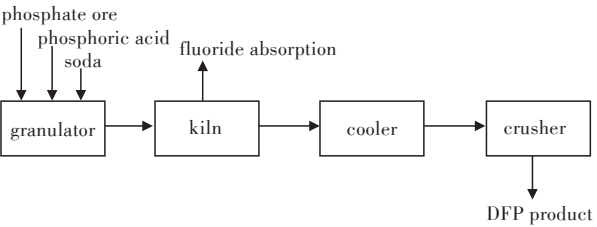


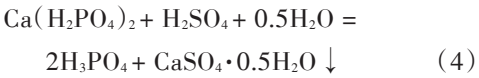
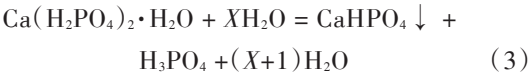
图1 脱氟磷酸钙生产工艺流程

Fig. 1 Production process of defluorinated calcium phosphate

1.3 磷矿分级利用生产饲料磷酸氢钙工艺

作为GSC矿物全资源利用的生产概念,以氟磷灰石为主的磷矿中,按其分子组成是 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$,但现有饲料磷酸二钙(DCP)生产工艺是用硫酸或盐酸分解磷矿,将其分子组成中的5个钙原子以硫酸钙或氯化钙的形式移走,制得的湿法磷酸,再加入3个钙进行生产;结果为得3分子的磷酸二钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),共用掉8个钙原子的钙资源(含包含碳酸盐形式的钙,实际更多)^[1,12-13,17]. 如果将磷矿中的钙元素作为磷酸二钙中的钙元素,每分子氟磷灰石的磷矿仅需要移走2个钙原子即可,生产所需的无机酸理论上只需要2/5;以硫酸为例,则降低硫酸消耗3/5,即节约质量分数60%的硫酸,对应的磷石膏排放量也减少质量分数60%;同时取消石灰石或石灰原料的使用. 同理,生产饲料磷酸一钙(MCP),也要外加1.5个钙,用去6.5个钙,若将磷矿中的钙留下作为磷酸一钙产品中的钙,每分子氟磷灰石也只需要移走3.5个钙原子,所用硫酸的消耗不到质量分数55%. 因此,对硫酸法生产饲料磷酸盐而言,GSC技术的核心是要将磷矿中的钙资源作为产品中的钙元素加以利用,并进行共整耦合创新. 所以,原料磷矿中的钙元素资源在硫酸法生产饲料磷酸盐工艺生产技术中的利用,可以做到饲料磷酸盐产品中的钙元素全部来源于磷矿资源中的钙,以此开发出可持续发展的生产工艺技术^[1,7-8,17].

1.3.1 生产原理



经过浓缩或不经浓缩的湿法磷酸与磷矿按反应式(1)生成磷酸一钙,磷酸一钙溶解在水中,按

反应式(2)进行沉淀脱氟,再按反应式(3)实施加热水解,得到固体磷酸氢钙沉淀和磷酸溶液,分离固体后的母液因含有部分未水解的磷酸二氢钙(重钙),加入硫酸按反应式(4)沉淀出硫酸钙,分离得到磷酸和较纯的石膏;磷酸返回反应式(1)生产磷酸一钙,石膏作为产品出售.磷矿中的2/3的钙进入饲料磷酸盐产品中,1/3的钙作为石膏产品出售.

1.3.2 生产工艺 磷矿粉与湿法浓缩磷酸按生产重钙的方式进行,得到的重钙溶解于水中,然后进行过滤分离不容物,得到磷酸一钙溶液和滤饼.

滤饼加水配成浆后,可按半水-二水工艺沉淀结晶硫酸钙,并进行分离,得到液体湿法磷酸和固体磷石膏.磷酸返回前面工序与磷矿反应生产重钙,磷石膏送去加工利用.

制取的磷酸一钙溶液,加入碳酸钠进行溶液的沉淀脱氟,分离出氟硅酸钠.

脱氟后的磷酸一钙溶液,加热进行水解,析出无水磷酸二钙固体沉淀,用沉降方式进行沉降稠厚,稠厚料进行压滤,滤饼配入少量的石灰石粉,中和降低滤饼中的游离酸度,再经过熟化后干燥即为饲料磷酸二钙产品.

合并压滤滤液与稠厚清液,按半水法生产磷酸和半水石膏,得到的磷酸返回磷矿粉与磷酸生产重钙工艺分解磷矿;半水石膏作为副产品出售.

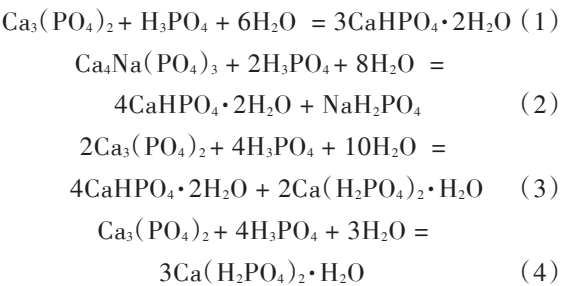
饲料磷酸盐产品中的钙全部来自磷矿中的钙资源,磷矿中多余的钙以两个品级石膏移走,即含磷矿中酸不容物的磷石膏和洁净的半水石膏.

1.4 脱氟磷酸与脱氟磷酸钙耦合饲料磷酸钙盐工艺

如1.2所述,脱氟磷酸钙(DFP)所用的钙元素资源是来自磷矿原料中,但由于其生物效价相对最低^[1,18,19],仅限于少部分养殖动物需用,占饲料磷酸盐生产量的比例相对较少;为了达到可接受的生物效价并利于生产加工和在饲料中的配伍性,现有生产工艺中不仅需要加入磷酸,占总磷的1/4;除此之外,还需要加入纯碱约110 kg,结果是增加了产品中磷营养源的经济成本.而传统饲料磷酸钙盐,如MCP、MDCP和DCP生产工艺是将磷矿与硫酸分解生产出湿法磷酸,磷矿中钙元素随磷石膏排掉,再将湿法磷酸进行浓缩脱氟生成脱氟磷酸或脱氟过磷酸后,与石灰矿的钙资源进行反应而成.因此,按GSC技术体系的四个目标要求,创新耦合的饲料磷酸钙盐工艺,用脱氟磷酸钙中因磷矿带来的钙元素取代石灰石资源的开采,矿中磷元素置换部分湿法脱氟磷酸对硫酸消耗,

革除饲料磷酸钙盐生产对石灰石矿资源的消耗,降低饲料磷酸盐对硫酸的使用量,减少磷石膏固体废物的排放绝对量.

1.4.1 生产原理



按反应式(1)~(4)的原理,浓酸法脱氟磷酸与用磷矿经过高温脱氟的磷酸三钙或磷酸钠钙(DFP)进行反应生成不同的饲料磷酸钙盐,将脱氟磷酸与脱氟磷酸三钙两个产品工艺进行耦合生产,省去浓酸法需要加入原料碳酸钙粉的用量,取消了饲料磷酸钙依赖石灰石钙原料的消耗,又使脱氟磷酸钙产品转化成为生物效价更高的产品;同时可以生产满足市场需求量大得多的各种饲料级磷酸钙盐产品;结果是产品中钙元素全部来自于磷矿原料中.节约了大量的石灰石资源,又减少了湿法磷酸生产带来的磷石膏的生产量与处理量,还节约了硫酸的用量.

1.4.2 生产工艺 脱氟磷酸钙生产工艺流程见图1,湿法磷酸浓缩脱氟生产工艺见图2,湿法磷酸沉淀脱氟生产工艺见图3,饲料磷酸钙盐的脱氟磷酸钙与脱氟磷酸耦合生产工艺见图4.

1.5 盐酸法饲料磷酸氢钙分解磷矿中钙的利用

扩大盐酸分解磷矿的资源属性:一是有别于现有简单的盐酸法生产饲料磷酸盐的理念,为了副产盐酸解决而没有设计好氯离子的经济出路;二是有别于现有磷矿中仅是单一磷资源的认识,将磷矿作为经济有效的多资源加工;三是将磷矿中的钙资源予以利用,节约现有饲料磷酸氢钙生产中的石灰成本^[1,7-8,17].

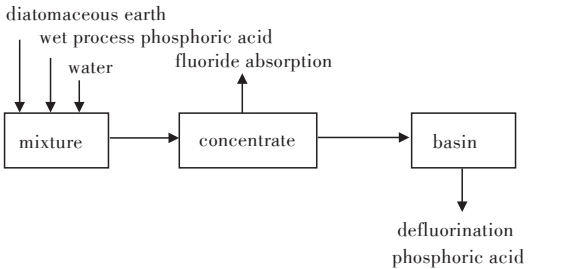


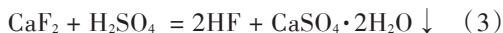
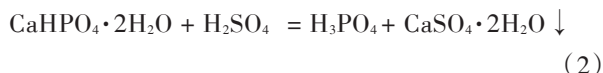
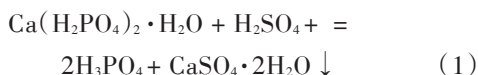
图2 湿法磷酸浓缩脱氟工艺流程

Fig. 2 Concentrating defluorination process of wet-process phosphoric acid

2 饲料磷酸盐生产磷矿中氟资源的回收利用

磷矿中的氟化物是较之钙资源更高价值的资源, 尽管生产饲料磷酸盐必须作为有害物质予以除去. 浓缩磷酸脱氟工艺几乎将磷矿中的氟资源全部用尽(除磷石膏带走少部分外)^[1], 而稀酸沉淀脱氟渣作为肥料使用(白肥)^[5], 几乎全部浪费并排入环境, 落伍于 GSC 发展目标. 沉淀脱氟渣中的氟质量分数是磷矿中 3% 左右的 4~5 倍, 达到 12%~15%F 的质量分数, 需要将其资源开发利用^[1, 18-19].

2.1 生产原理



将稀磷酸沉淀脱氟渣,加入硫酸中溶解,并按反应式(1)、(2)、(3)使脱氟渣中的钙组分生成硫酸钙沉淀,分离沉淀后的溶液;其后,根据硅氟比按反应(4)补充少量的活性硅,使溶液中的氟全部以氟硅酸形式存在;最后,按反应式(5)加入碳酸钠沉淀氟硅酸钠;分离氟硅酸钠的溶液可直接返回已脱氟的稀磷酸中,作为半成品原料使用。

生产流程如图7所示. 根据稀磷酸脱氨渣湿滤饼中磷、钙和氟各组分含量, 与工艺水和硫酸缓慢加入分解沉淀反应槽中, 硫酸的反应质量浓度控制在20%~30%之间, 维持温度在40℃~60℃, 物料停留时间45 min~60 min; 反应沉淀完全的物料, 用

泵送入压滤机进行过滤并洗涤;洗涤后的滤饼即为石膏作为副产品出售,滤液为含氟磷酸溶液送入贮槽备用.

将贮槽制取的含氟磷酸溶液泵入硅溶槽,根据磷酸中的硅氟比,补充少量的活性硅使之达到摩尔比为6:1,在进入脱氟沉淀槽,加入返回的氟硅酸钠晶种和碱溶槽送来的磷酸二氢钠磷酸溶液,在常温下进行搅拌沉淀反应45 min~90 min.

脱氟沉淀反应生成物料,通过压滤泵送入压滤机中进行固液分离,滤液即为回收半成品脱氟磷酸,返回产品生产工序,用于生产饲料磷酸二钙;滤饼送入氟硅酸钠再浆槽用稀磷酸进行再浆与重结晶反应,反应时间 30 min ~ 60 min.

氟硅酸钠重结晶物料用泵分出 1/3 返回脱氟沉淀槽, 用作沉淀脱氟的晶种; 余下 2/3 进入离心机进行分离得到回收产品氟硅酸钠, 并用 1/2 等量水洗涤, 产品氟硅酸钠送去烘干, 包装出售。

3 饲料磷酸盐生产原料磷矿中硅资源的利用

磷矿中所含的酸不溶物,主要以二氧化硅为主。尽管对饲料磷酸盐生产影响不大,但在进入磷石膏后影响石膏的资源性利用^[1,7-8,20]。如欧洲 Eco-Phos 公司进行的低品位矿生产饲料磷酸盐工艺,即可将磷矿中的钙和硅分离并予以利用起来,即盐酸分解磷矿后分离酸不溶物(磷矿中的硅资源),得到的氯化钙沉淀磷酸氢钙后,加入硫酸生产石膏(图 8 模型/D 所示),工艺流程见图 8。在高硅磷矿采用硫酸法生产饲料磷酸盐时,为了获得低硅磷石膏采用磷酸萃取时进行分离制取湿法磷酸和低硅磷石膏及含硅建筑填充料^[20],工艺流程图见图 9。

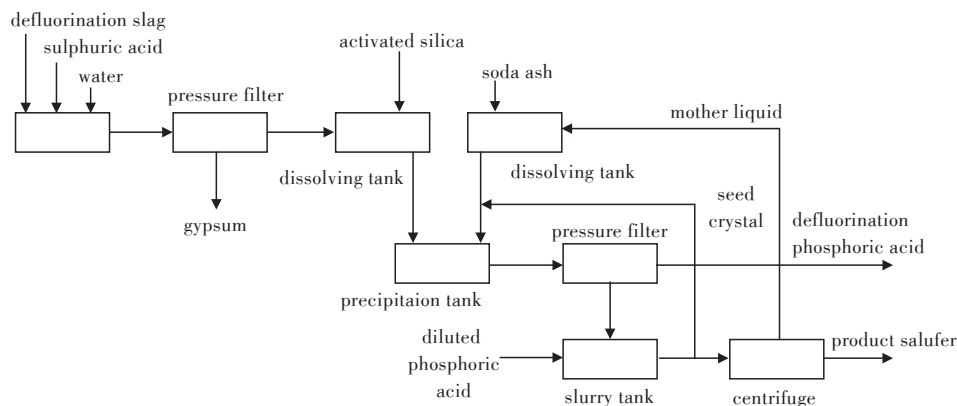


图7 稀磷酸脱氟渣氟回收利用流程

Fig.7 Recovery process of fluoride from waste residue of defluorination by dilute phosphoric acid

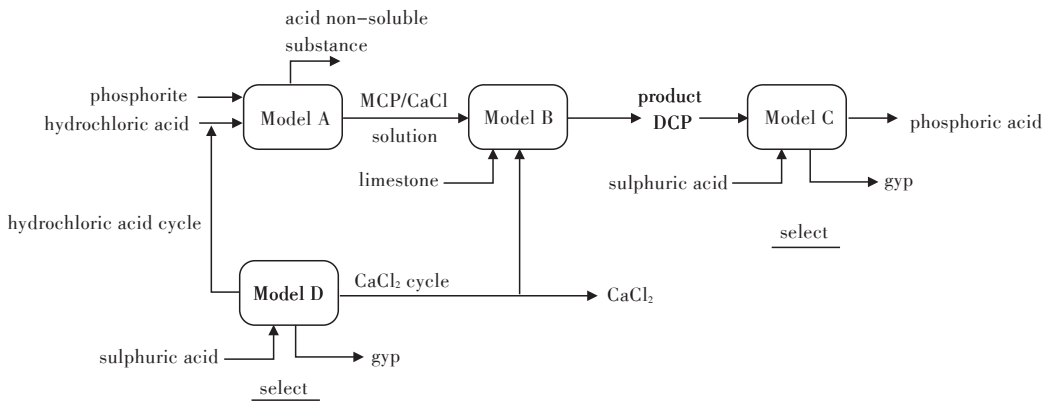


图8 EcoPhos 的盐酸分解磷矿生产工艺模型

Fig. 8 Process model of phosphate rock decomposition with hydrochloric acid by EcoPhos

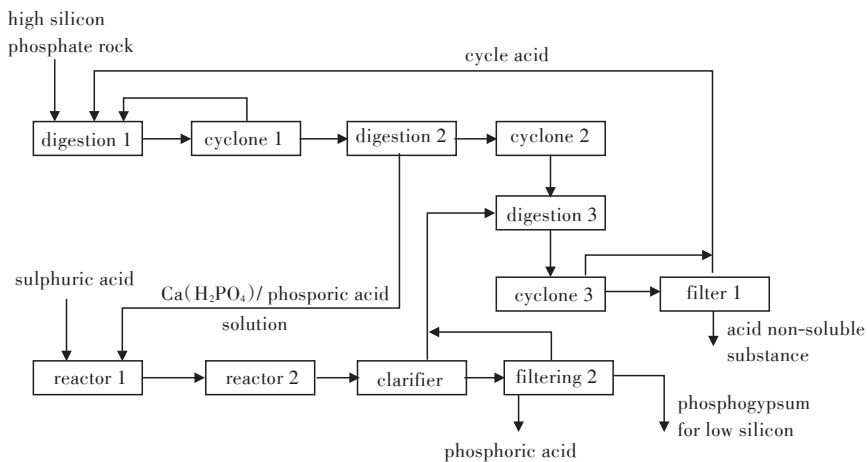


图9 采用高硅磷矿生产湿法磷酸和副产低硅磷石膏工艺流程

Fig. 9 Producing of wet-process phosphoric acid with by-product low silica phosphogypsum by high silicon phosphate rock

4 饲料磷酸盐副产磷石膏硫资源循环利用及其产品加工

磷石膏作为湿法磷化工生产的固体废弃物,不仅是饲料磷酸盐生产的环保问题,更是磷化工全行业需要解决与根除的环保问题,它直接关系到磷化工行业的 GSC 与人、地球、环境三者的制衡关系。

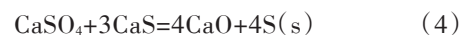
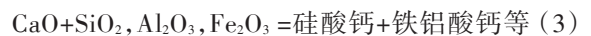
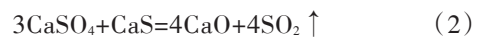
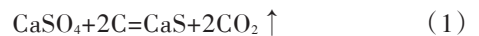
作为生命元素的磷,我们不能没有它;但按现有生产的工艺技术模式,每吨磷酸(以 P_2O_5 计)需要副产 5 t~6 t 磷石膏。每年全球堆放磷石膏固体废物达到 2 亿多吨,中国按 2016 年度计,生产磷酸 1 670 余万吨,副产磷石膏 8 300 余万吨。现有技术经济条件下,几乎靠堆放处置磷石膏,已跟不上 GSC 目标要求,需要创新予以改变。磷石膏中所含的钙元素全部来自磷矿中钙,而所含的硫元素是来自硫资源生产制取的硫酸原料。

尽管有多种途径对磷石膏加以利用,如直接

用于建筑材料,做石膏板、石膏砌块、石膏腻子等等.磷石膏与其它石膏,如天然石膏、脱硫石膏等比较,存在的问题是,产品质量差,用户难于接受,经济效益低,投资回报难.

将磷石膏中的钙、硫元素按循环经济的减量、循环和再用的原则,用于生产硫酸和水泥,硫酸循环回磷酸装置,做到硫资源循环,水泥减少了石灰矿的开采,节约了钙资源,不失为一个最佳的循环经济资源利用最大化的最有效途径^[21-25]。

4.1 生产原理



还原剂炭与硫酸钙进行深度还原反应生成硫化钙,反应式(1);其后,硫化钙再与硫酸钙进行半还原和半氧化反应生成二氧化硫气体,反应式

(2);最后分解磷石膏后的氧化钙与配入的辅料等进行氧化矿化反应生成建筑胶凝材料,反应式(3)、反应式(4)、(5)、(6)是不需要的副反应。

4.2 工艺流程

第一代工艺见图10,发展100年,投资大、能耗高,利润几乎为零。

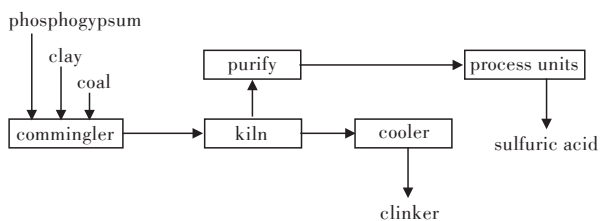


图10 第一代磷石膏还原分解硫资源制酸循环利用工艺

Fig. 10 The first generation recycle technology of sulfuric acid by reductive decomposing the phosphogypsum

第二代工艺,见图11,又发展了50年,成本高,在第一代工艺的基础上增加了,磷石膏预热系统,能耗较之第一代下降15%,同样无法与硫磺酸价格竞争,对磷石膏硫资源循环利用达不到GSC的绿色可持续发展要求。

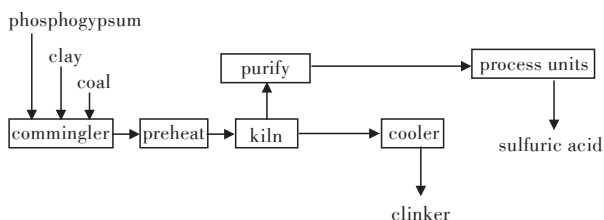


图11 第二代磷石膏还原分解硫资源制酸循环利用工艺

Fig. 11 The second generation recycle technology of preparation of sulfuric acid by reductive decomposing the phosphogypsum

第三代工艺流程,见图12,最新创新的授权专利^[22-26],充分掌握与理解磷石膏半还原分解与氧化烧成的化学反应机理的科学基础上,巧妙地将半还原分解与氧化烧成制衡的矛盾作用分开,投资省,能源消耗低,可与硫磺制酸成本进行全方位的竞争,满足GSC的四个目标要求^[15-16]。

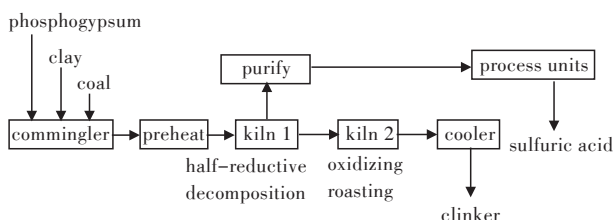


图12 第三代磷石膏还原分解硫资源制酸循环利用工艺

Fig. 12 The third generation recycle technology of sulfuric acid by reductive decomposing the phosphogypsum

5 结 语

总之,饲料磷酸盐绿色可持续发展技术必须满足GSC提出的四个目标,和谐环境、摆脱资源的制约、摆脱能源的制约和提高生活质量,将磷矿中除磷外的主要元素资源钙、氟、硅等及生产的副产物磷石膏进行全资源的耦合加工,方能执掌未来饲料磷酸盐生产技术的牛耳,引领世界饲料磷酸盐潮流,满足飞速发展的养殖业及生态文明大发展下人类生存的需要。因此,饲料磷酸盐的市场前景广阔,其比重在湿法磷化工生产中会越来越大,需要按GSC的发展目标及全新的观念与创新的耦合技术去迎接未来。

参考文献:

- [1] 龚家竹. 饲料磷酸盐生产技术[M]. 北京:化学工业出版社,2016.
- [2] 李自炜,周萌,吴宁兰,等. 全球饲料磷酸盐生产技术的发展趋势[J]. 无机盐工业,2016,48(4):6-12.
LI Z W, ZHOU M., WU N L, et al. Development trend of global feed phosphate production technology [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(4): 6-12.
- [3] 龚家竹. 全球饲料磷酸盐生产及工艺技术[J]. 无机盐工业, 2003, 35(2): 1-3.
GONG J Z. Global feed phosphate production and process technology [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003, 35(2): 1-3.
- [4] 龚家竹. 饲料磷酸盐(湿法磷酸盐)生产技术面临循环经济法的挑战与机遇:2010(六国化工)国际精细磷化工技术交流大会论文集[C]. 北京:中国化工信息中心,2010:1-16.
- [5] 龚家竹. 重力浮选脱氟生产饲料级磷酸氢钙:CN90105831.9[P]. 1990-11-21.
- [6] 龚家竹. 一种硫酸法生产磷酸及含磷溶液的方法:CN94111776.6[P]. 1998-01-17.
- [7] 龚家竹. 一种用盐酸制取萃取磷酸的方法:CN 1113879[P]. 1998-02-27.
- [8] 龚家竹. 利用湿法磷酸盐废渣生产磷酸铵肥料的方法:CN1210840[P]. 2003-01-08.
- [9] 龚家竹. 一种粒状饲料级磷酸氢钙的生产方法及设备:CN1314092[P]. 2001-09-26.
- [10] 龚家竹. 参观美国IMC新威尔士磷酸盐工厂[J]. 磷肥与复肥, 2001, 16(4): 73-76.
GONG J Z. Visiting IMC new Welsh phosphate plant in the United States [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2001, 16(4): 73-76.
- [11] 龚家竹. 参观日本饲料饲料脱氟磷酸钙工厂[J]. 磷肥与复肥, 2002, 17(3): 73-74.

GONG J Z. Visiting Japanese feed and feed calcium phosphate plant [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2002, 17(3): 73-74.

[12] 龚家竹. 饲料级磷酸氢钙的研究与生产[J]. 磷肥与复肥, 1995, 10(3): 55-60.

GONG J Z. Research and production of feed calcium hydrogen phosphate [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 1995, 10(3): 55-60.

[13] 龚家竹. 湿法磷酸生产饲料磷酸氢钙技术的现状与发展[J]. 磷肥与复肥, 1997, 12(5): 49-53.

GONG J Z. Present situation and development of production technology of feed calcium phosphate by wet process phosphoric acid [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 1997, 12(5): 49-53.

[14] 中国养殖业可持续发展战略研究项目组. 中国养殖业可持续发展战略研究(综合卷)[M]. 北京:中国农业出版社:2013.

[15] Green revolution [EB/OL]. (2017-08-06) http://en.wikipedia.org/wiki/Green_Revolution.

[16] 朱曾惠. 世界化学工业发展战略中的若干问题[M]. 北京:化学工业出版社:2009.

[17] 龚家竹. 一种用磷矿中自身的钙源制取饲料磷酸氢钙的方法:CN201610205760.5[P]. 2016-10-20.

[18] 龚家竹. 一种盐酸制取饲料磷酸氢钙的磷矿全资源利用的生产方法:CN201610201221.4[P]. 2016-10-20.

[19] 龚家竹. 一种从饲料磷酸盐脱氟渣中回收氟资源的方法:CN201610203303.2[P]. 2016-10-20.

[20] 龚家竹. 一种磷肥生产中氟源回收的方法:CN201610203008.7[P]. 2016-10-20.

[21] 龚家竹. 高硅磷矿生产磷酸副产低硅磷石膏的方法:CN103803517[P]. 2014-05-21.

[22] 张跃,王秀萍,龚家竹. 磷石膏环保问题及资源利用的科技创新[J]. 无机盐工业, 2013(5): 30-32.

ZHANG Y, WANG X P, GONG J Z. Environmental protection of phosphogypsum and scientific and technological innovation of resource utilization [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013(5): 30-32.

[23] 龚家竹. 一种石膏生产水泥联产硫酸的生产方法:CN201410069087.8[P]. 2014-10-06.

[24] 龚家竹. 节能降耗的磷石膏生产水泥联产硫酸的方法:CN201410069087.8[P]. 2014-10-06.

[25] 龚家竹. 一种磷石膏分解气联合湿法磷酸生产的方法:CN201410069087.8[P]. 2014-10-06.

[26] 龚家竹. 一种磷石膏分解气直接用于湿法磷酸生产的方法:CN201410069087.8[P]. 2014-10-06.

本文编辑:张 瑞