

专论与评述

着力搞好我国磷化工的节能减排

贡长生

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430073)

摘要:我国磷化工取得快速发展的同时,磷化工产业的发展尤其是节能减排的压力越来越大,生态环境保护问题日益突出。详细论述了加强磷化工工艺技术创新,用绿色化学技术发展磷化工产业;认真实施清洁生产工艺;搞好废弃物的综合利用和再资源化;加强相关产业的耦合共生、构建生态磷化工的绿色工程等节能减排的重大举措,积极推进我国磷化工产业的绿色化。

关键词:磷化学工业;节能减排;技术创新;清洁生产;绿色工程

中图分类号:TQ126.35;TE08

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)05-0001-06

Efforts in energy-saving and discharge-reducing of phosphochemical industry in China

GONG Chang-sheng

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

Abstract: China's phosphochemical industry develops fast in recent years, in the mean time the industry receives more and more pressure from the demand of energy-saving and discharge-reducing because the environmental problems appears more and more severely. In this paper followings are discussed: ① strengthening the technological innovation for phosphochemical industry and developing it by green chemical technologies; ② implementation of the clean processes in production; ③ by comprehensive use and reuse of the industrial wastes; ④ improving of the symbiosis of it and other correlative industries, and bringing green engineering into effect for the establishment of eco-phosphochemical industry, to push phosphochemical industry forward in the greener direction.

Key words: phosphochemical industry; energy-saving and discharge-reducing; technical innovation; cleaner production; green engineering

磷化学工业是国民经济重要的基础工业,节能减排的任务很重。用什么样的发展思路,采取什么样的发展模式,如何着力搞好磷化工产业的节能减排,既保护好生态环境,又促进我国磷化学工业又好又快的发展,这是人们关注的热点问题。

1 我国磷化工产业的发展进步和潜在挑战

我国磷化学工业经过50多年的建设和发展,特别是经过“九五”、“十五”和“十一五”时期的快速发展,产业布局趋于合理,产品结构特色鲜明,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,成为磷化工生产大国。例如,从2005年起我国磷肥产量已超过美国,成为世界上第一磷肥生产大国。我国黄磷的产能和产量占世界的70%以上;磷酸、三聚磷酸钠和饲料磷酸盐等产量位居世界前列。2007年我国磷化工行业的总产能超过1200万t/a(不包括磷肥产业),产品品种100多种,产量达到800万t。尽管受到国际金融危机的影响,2008年我国磷化工产业仍获得了较快的发展,主要产品的产量实现了较大的增长(见表1),实现产值750亿元,利税135亿元;出口

209.34万t,创汇24.78亿美元。

表1 2007—2008年我国主要磷酸盐产品的产量 万t

年份	2007年	2008年	同比增长率/%
黄磷	80.0	86.0	7.5
磷酸(商品)	99.6	135.0	35.5
三聚磷酸钠	91.0	92.0	1.1
六偏磷酸钠	22.0	28.0	27.3
聚磷酸铵	6.5	8.5	30.8
饲料级磷酸氢钙	247.6	188.0	-24.1

在我国磷化工取得快速发展的同时,必须清醒地看到我国要由磷化工生产大国转变为磷化工技术强国,还面临诸多的潜在挑战。主要表现为^[1]: ①资源形势不容乐观,我国磷矿资源丰富而不富,90%以上为中低品位的贫矿,而且难选的较多; ②“三废”排放量较大,生态环境破坏较重,环境保护问题突出; ③制约磷化工发展的关键技术还未突破,如中低品位磷矿的综合利用技术、高纯磷酸的精制技术、精细磷化工的绿色合成技术等; ④国内外磷化工产品市场竞争日趋激烈,加之国际金融危机的影响,

收稿日期:2010-01-17

作者简介:贡长生(1944-),男,大学,教授,研究方向为磷化学和绿色化学,027-87194332。

磷化工国际市场相对比较疲软。

在这些挑战中,尤其是环境保护问题日益突出,节能减排的压力越来越大。例如,目前所开采的大部分磷矿中都含有氟,据美国、俄罗斯、摩洛哥、约旦、突尼斯等 8 个产磷国的统计,商品磷矿中氟的含量(质量分数,下同)平均为 3.6%~4.1%。我国一些重要磷矿的氟含量平均为 2%~3%。磷矿在加工成磷酸和磷肥制品时,氟将以化合态的形式释放出来。用硫酸处理磷矿(二水物流程或半水物流程)生产磷酸过程中有 30%~50% 的氟以气态化合物(如 HF、SiF₄)形式放出,有 30%~45% 的氟以 CaF₂ 形式沉淀在磷石膏中,有 5%~10% 的氟以杂质形式残存在 H₃PO₄ 里。这些氟化合物如不及时处理和回收,排入大气和江河湖海中将会造成严重的环境污染。

又如,磷石膏是硫酸法生产磷酸和磷肥时的副产物,每生产 1 t H₃PO₄(以 P₂O₅ 计)就会产生 4.5~5.0 t 磷石膏。目前全世界每年产生的磷石膏排放量达 2.8 亿 t 以上。我国湿法磷酸的年生产能力超过 1 000 万 t(以 P₂O₅ 计),产生的磷石膏年排放量达 5 000 万 t,而且每年以 15% 的速度增长,累计堆积量超过 1 亿 t,其利用率不到 10%。而大部分企业采用堆存的办法处理,对生态环境将造成较大的危害。

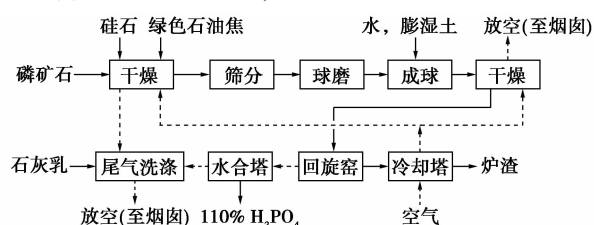
2 技术创新是节能减排的重要举措

2.1 加快窑法磷酸产业化进程

加强磷化工工艺的技术创新,对于合理利用我国的磷矿资源,节约资源和能源,降低生产消耗,搞好节能减排,具有十分重要的意义。目前世界磷矿资源正在逐步贫化,我国磷矿资源丰而不富,绝大部分为中低品位磷矿,高品位磷矿经过多年的开采,其储量越来越少,我国磷资源已进入以中低品位磷矿开发利用为主的时期。研究中低品位磷矿制酸技术,搞好中低品位磷矿的加工利用,是磷化工产业技术创新的核心问题,也是从根本上搞好节能减排、节能降耗的重要举措。

窑法磷酸(KPA)是美国西方石油研究公司(ORC)在 20 世纪 80 年代开发的直接利用中低品位磷矿制取工业磷酸的新技术^[2],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,即磷矿在高温状态下用炭把其中的磷还原成元素磷蒸气逸出,然后被氧化成 P₂O₅,再经水吸收成为磷酸。窑法磷酸的一大优点是利用磷

氧化过程释放出来的热量反过来提供给磷矿还原所需要的热量,使总能耗大大降低。与热法磷酸相比,能耗降低 80% 以上;比湿法磷酸能耗降低约 40%,又无磷石膏排放,无疑是磷化工工艺技术的一项重大技术创新。1978—1982 年美国西方石油研究公司在威斯康新进行了中试试验,由于技术和经济的原因,尤其是反应工程技术问题没有解决好而终止了研究。后来, J. A. Megy 等^[3]在美国农业部(USDA)和 Jamegy 发展公司(JDC)的支持下,继续开展 KPA 的试验研究,在 R. Hard 等工作的基础上,对 KPA 工艺路线进行改进(如图 1 所示^[3]),使 KPA 的生产成本大为降低,相比湿法磷酸工艺而言生产成本降低达 37% 左右,取得了阶段性的研究成果。



注:虚线表示气体的流向,实线表示固体的流向

图 1 改进的窑法磷酸工艺简图

从理论上讲,窑法磷酸技术集中了传统磷酸工艺的优点。与湿法磷酸工艺相比,它不受磷矿品位和杂质含量的限制,也不受硫资源的制约,既可以直接利用中低品位磷矿制酸,又能缓解我国硫资源短缺的问题;与热法磷酸相比,可以少用昂贵的电能,大大降低生产的能耗。因此,窑法磷酸工艺十分符合我国资源的特点,具有良好的发展前景^[4]。目前,窑法磷酸的关键技术难题是:既要使磷的还原反应和氧化反应 2 个气氛要求不同的区域有效地隔离,而又不妨碍相互间的传热和传质。我国科学工作者在跟踪研究的基础上,提出了复合包裹模型,研究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,进而开发出 2 种窑法磷酸技术新工艺,即隧道窑窑法磷酸技术和 CDK 回转窑窑法磷酸技术。两者均建有工业试验装置,正在完善生产工艺,解决工程化中的技术难题^[5]。根据目前工业装置试验和运行的情况,建议由主管部门牵头,组织有关化工、工程、建材、冶金、非金属材料、窑炉、计算机及其自动化等领域的专家对窑法磷酸 2 种工艺技术进行全面评估,协同攻关,集中两者的优势,技术上再创新再发展,以加快窑法磷酸技术的产业化、规模化进程。力争 3~5 年内建成 200 万 t P₂O₅ 窑法磷酸,可节约硫磺 190 万 t,减少磷石膏

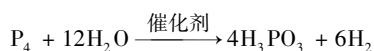
排放约 1 000 万 t^[6]。

2.2 黄磷催化合成技术

新型催化技术是现代化学工业发展的核心技术,是绿色化学技术的重要组成部分,属于可持续发展技术^[7],也是技术创新研究的热点之一。用绿色化学化工技术发展我国的磷化学工业,能有效地节省资源和能源,从源头上减少废弃物的排放或消除污染,更好地实现节能减排,促进磷化学工业又好又快的发展^[8]。

例如,黄磷催化合成技术是人们关注的热点^[9-10],也是节能减排中最有希望获得收获的领域,其中亚磷酸的合成就是典型例证。目前生产亚磷酸的方法主要有 3 种:三氯化磷水解法、亚磷酸盐法、三氧化二磷水合法。3 种生产方法各有特点,各有利弊。其中三氯化磷水解法是目前工业上制备亚磷酸的主要方法,该法工艺技术成熟,生产操作相对比较简单;但是三氯化磷原料的制备和预处理比较麻烦,涉及有害氯气的使用,加之副产物盐酸的脱除和后处理也是一个困难的问题。亚磷酸盐法是利用黄磷-石灰法生产次磷酸钠时的副产物亚磷酸钙通过硫酸酸解制备亚磷酸,生产技术简单,投资比较节省;但是该法受次磷酸盐生产的制约,必须与次磷酸盐生产进行联合以保证原料的供应,但废弃物磷石膏的排放和处理同样是一个难题。三氧化二磷法是利用黄磷和适量空气在 700℃ 以上进行气相氧化制备三氧化二磷,后者溶于水可制得亚磷酸;该法原料易得,生产流程短,但是能耗比较高,连续气相氧化控制比较困难,氧化物组成比较复杂。

采用黄磷直接氧化制备亚磷酸,这是亚磷酸生产的新的绿色催化合成方法,关键是氧化剂和氧化条件的选择。J. I. Heise 等^[11]提出在温度 $T < 200^\circ\text{C}$ 、压力 $p < 2 \text{ MPa}$ 条件下,在催化剂存在时,黄磷和水进行反应直接制备亚磷酸。化学反应式为:



亚磷酸催化合成新方法的示意流程见图 2。

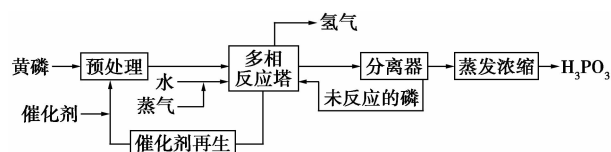


图 2 亚磷酸合成工艺流程

该法工艺操作过程相对简单,反应条件温和,选择性高,控制反应条件可以制备高质量的亚磷酸。全过程实行封闭循环,基本上可以实现零排放。

3 清洁生产是节能减排的有效途径

磷化工是国民经济发展的重要基础工业,从肥料磷酸盐、工业磷酸盐到精细磷化学品和专用磷化学品,品种繁多,功能性强,应用面广;同时也是资源密集型的高能耗产业之一,废水、废气、废渣排放量大,原料利用率不高,容易造成环境污染,这就决定了磷化工行业不仅是最具潜力,而且也是最需要发展清洁生产的行业,需要搞好节能减排、节能降耗,降低生产成本。

例如,黄磷粉矿和焦炭烧成球工艺以减少或替代部分块矿,以节省磷矿资源;黄磷生产中废水闭路循环工艺,实行零排放;采用“湿-热”结合生产磷酸技术,以合理利用热法磷酸生产中的热能;用净化湿法磷酸逐渐替代或部分替代热法磷酸生产精细磷酸盐,降低生产成本;在条件可能的情况下,湿法磷酸的生产逐步用半水法或半水-二水法取代二水法工艺,因为前者硫酸的消耗比二水法要减少 2% ~ 2.5%,而 P_2O_5 的收率要提高 2.3%,可以降低生产成本,节省能源,简化工艺操作^[12];磷酸二铵生产过程中产生尾气联产磷酸一铵的清洁工艺;磷酸生产企业工业用水一体化管理,促进节能降耗^[13]等。实践表明,这些清洁生产技术既切实可行,对于节能减排也十分有效。

4 废弃物的再资源化是节能减排的首要任务

4.1 黄磷尾气的综合利用

我国是黄磷生产大国,黄磷生产企业有 100 多家,总产能达到 180 万 t/a,实际产量约 80 万 t/a。而黄磷生产中所产生的尾气、磷渣和废水,若不综合利用,就会成为“废物”,造成环境的污染。例如,每生产 1 t 黄磷产生黄磷尾气 2 500 ~ 3 000 m³,每年向大气排放的尾气高达 12 亿 m³。如果对全行业的黄磷尾气实现有效合理的综合利用,每年可节省标煤约 110 万 t,减排二氧化硫达 20 万 t、磷化物 7 000 t、氟化物 2 200 t、砷化物 300 多 t。

黄磷尾气的主要成分是 CO,CO 的体积分数为 87% ~ 92%,比半水煤气中 CO 的浓度(体积分数在 30% 左右)高得多。此外,还含有少量的 PH_3 、 H_2S 、有机硫化物、HF、 SiF_4 等。目前大多数企业将黄磷尾气用作燃料,黄磷尾气作为燃料利用,其热值约为 $10.46 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 。但是高浓度的 CO 是一种很好的化工原料,经过净化可以加工成多种化工

表2 部分企业利用磷石膏作为建筑材料的发展概况

序号	企业名称	磷石膏综合利用主要工作开展概况
1	贵州宏福实业开发有限总公司	已建成10万t/a磷石膏制水泥缓凝剂、10万m ² /a磷石膏制砌块、500万块/a磷石膏制砖等生产装置,开展了磷石膏净化、洗涤、中和、煅烧、研磨生产建筑石膏粉
2	贵州开磷有限责任公司	已建成1亿块磷石膏标砖、石膏砌块、建筑石膏粉体材料等生产装置,开展了路面结合层、矿山充填性能研究及应用
3	安徽六国化工股份有限公司	已建成10万t/a水泥缓凝剂,1000万m ² /a纸面石膏板,10万t/a建筑石膏粉等生产装置
4	山东奥宝化工集团有限公司	已建成3000万m ² /a纸面石膏板,30万t/a建筑石膏粉、石膏墙板等生产装置
5	秦皇岛华瀛磷酸有限公司	已建成10万t/a水泥缓凝剂,2000万m ² /a纸面石膏板等生产装置
6	中化涪陵化工有限公司	已建成20万t/a水泥缓凝剂、年产10万t石膏粉装置(I期),II期还将建设年产20万t高强石膏粉装置1套、年产50万m ² 速成墙板生产线2条
7	江西贵溪化肥有限责任公司	已建成20万t/a水泥缓凝剂(2套)、2000万m ² /a纸面石膏板生产装置
8	鲁西化工集团宁夏化肥有限公司	已建成20万t/a建筑石膏粉生产线

(2) 化工利用

利用磷石膏制硫酸联产水泥,该法虽然工艺流程长、投资大、能耗高,但对于硫资源短缺的我国来说,仍具有较大的吸引力,可能成为我国磷肥工业今后重点发展的关键技术之一。而且国外奥地利林茨化学公司、我国山东鲁北化工集团和青岛东方化工集团股份有限公司等都有成功的经验,应该进一步加强技术创新,不断挖潜改造,使其更加完善和发展。

从磷石膏回收硫制酸并联产筑路材料,美国SVI公司开发的FLASC工艺,值得进一步研究和探索。

此外,利用磷石膏制硫酸铵和碳酸钙、利用磷石膏制硫酸钾等,国内一些科研院所做了不少工作,有待于进一步扩大试验,争取实现工业化。

(3) 农业上的利用

由于磷石膏呈酸性,可作为盐碱土壤改良剂;同时磷石膏含有磷、硫、钙、镁等农作物生长所需的营养元素,能提高土壤的肥力,促进作物的生长。而且

磷石膏能使尿素的分解速率减慢,由于形成CaSO₄·CO(NH₂)₂类型化合物,可以减少尿素的损失。国内外的实践表明,这是磷石膏利用的一条重要途径。

(4) 其他应用

芬兰凯米尔公司和法国煤化公司分别开发成功由磷石膏作为造纸工业的填充剂:将磷石膏用物理方法提纯、臭氧漂白,经过研磨成为含固量50%~60%的浆状物,作为纸张生产的涂敷剂。

在作好保护地表和地下水源的前提下,可利用磷石膏作为矿山井下填充剂。

应该说,搞好磷石膏的综合利用与再资源化,发展循环经济,构建生态磷化工,实现人和自然环境的和谐,是一件利在当代,功在千秋的大事。

5 产业耦合是节能减排的必然选择

国内外大型优势企业的成功经验表明,加强磷化工企业和相关产业的耦合共生,发展循环经济,使不同企业之间形成共享资源、互换和综合利用副产物,达到产业之间资源的最优化配置,这是节能减排的新思维、新实践,有利于搞好磷化工的深加工和精细化,拓宽产业幅,延伸产业链,也有利于构建生态磷化工的绿色工程。

例如,磷化工与氯碱工业的耦合,生产三氯化磷和三氯氧磷等中间体,它们进而和醇、酚反应可以制备出亚磷酸酯、磷酸酯、磷酸酯、氯代磷酸酯、硫代磷酸酯等,被广泛用作水处理剂、阻燃剂、抗氧剂、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各种高附加值的精细有机磷化工产品。这既解决和平衡了氯碱工业中氯气的出路,又满足了有机磷化工生产对氯的需求。同时,用烧碱替代纯碱生产磷酸盐,也可减少二氧化碳等温室气体的排放。

磷化工与煤化工的耦合,煤资源经清洁气化,生产优质合成气,进而转化成合成氨和碳一化学品,氨和磷酸反应转化成肥料级磷酸铵和精细磷酸盐,实现资源和能量的梯级利用。

磷化工和冶金工业的耦合,可以直接利用冶金工业的副产硫酸、硫酸铵等资源,用于磷酸和磷肥的生产,既可简化磷肥工业复杂的工艺流程,又避免了硫酸生产中废弃物的排放,也有利于减少磷肥行业对硫磺资源过高的依存性。

磷化工和石油化工的耦合,石油化工为磷化工提供原料或中间体,磷化工为合成材料工业提供各种高技术含量的工业助剂。

磷化工和建材工业的耦合,可以利用磷渣和磷石膏生产各种建筑材料,实现废弃物的综合利用和再资源化。

图5^[8]所示的磷煤电一体化,多产业多资源的共生耦合构架表明,依托当地资源、技术经济和物流的实际情况,突出特色,体现优势,发展高端,以工业生态学的原理为指导,按照生态工业经济系统的优化运行为目标,紧扣“合理开发和有效利用磷矿资源,适度发展高浓度磷复肥,大力发展精细磷化工”的主线^[18],搞好相关产业的交叉耦合和横向多元化的发展,实现横向多品种的耦合共生和纵向产业链的拓展延伸,做到“低投入、高产出、低排放”,实现磷化工及相关产业发展的集约化和产品的集群化,达到互利共赢。

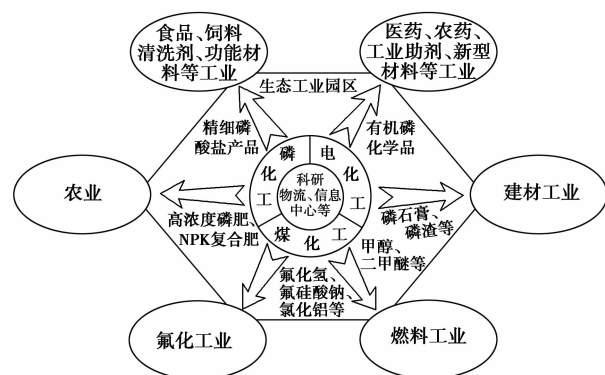


图5 磷煤电一体化多产业耦合共生示例

总之,磷化学工业和相关产业的有效共生耦合,可以在节能减排和资源的可持续利用等方面走出一条新路。因为在产业的交叉耦合中,将不断催生新的工艺技术,同时也伴随着资源和能源的高效利用以及产业价值链的提升,构筑综合的整体竞争优势,实现产业的不断更新与进步。这是从整体上搞好节能减排、构建生态磷化工、发展绿色工程^[19]的必然选择。

综上所述,坚持科学发展观,大力加强磷化工产业技术创新,发展绿色磷化工技术,推行清洁生产工艺,从源头上预防或减少废弃物的排放,切实搞好废弃物的综合利用和再资源化,从根本上实现节能减排,积极推进我国磷化工产业发展的绿色化。

参考文献

- [1] 贡长生. 技术创新和循环经济:我国磷化工可持续发展的必由之路[J]. 现代化工, 2008, 28(3): 6-12.
- [2] 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.
- [3] Megy J A. A credible alternative to the WPA process[J]. Fertilizer International, 2008(424): 81-89.
- [4] 白锡柱. 我国自主开发的两项磷酸生产技术应予以关注[J]. 现代化工, 2006, 26(7): 6-9.
- [5] 陈善继. 湿法磷酸生产工艺特点及展望[J]. 无机盐工业, 2009, 41(6): 1-3, 13.
- [6] 张永志. 磷肥行业产业结构调整意见[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(5): 1-4.
- [7] Nieuwenhuizen P J, Lyon D. The greening of the chemicals industry: An opportunity[J]. Speciality Chemicals Magazine, 2008, 28(5): 46-48.
- [8] 贡长生. 用绿色化学技术发展我国的磷化学工业[J]. 现代化工, 2008, 28(12): 1-6.
- [9] Peruzzini M. White phosphorus and Green Chemistry: Towards an eco-efficiently catalysed oxidative phosphorylation[J]. Speciality Chemicals Magazine, 2003, 23(1): 32-35.
- [10] Ritter S K. Fixing phosphorus[J]. C&EN, 2006, 84(22): 26-27.
- [11] Heise J I, et al. Process and apparatus for preparation of phosphorus oxyacids from elemental phosphorus; WO, 43612 [P]. 1999-09-02.
- [12] Wing J. Hemi forever? [J]. Fertilizer International, 2007(419): 43-48.
- [13] Fertilizer International. Enhancing integration at phosphoric acid plants[J]. Fertilizer International, 2009(429): 46-49.
- [14] Himmen Hans-R, Reinhardt Hans-Jurgen. Industrial gas application[J]. Chemical Engineering, 2009, 116(3): 48-53.
- [15] 陈善继. 黄磷尾气的回收利用[J]. 无机盐工业, 2008, 40(2): 51-53.
- [16] Fertilizer International. Away with those stacks[J]. Fertilizer International, 2007(418): 84-85.
- [17] 陈和全. 湿法磷酸生产中副产物磷石膏的综合利用[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(4): 68-69.
- [18] 贡长生. 我国精细磷化工的发展思路和技术创新[J]. 现代化工, 2006, 28(12): 1-7.
- [19] Allen D T. Green engineering: And the design of chemical processes and products[J]. Chemical Engineering, 2007, 114(13): 36-40. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话:010-64444105-839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)