

黄磷产业的节能降耗与资源利用

梅毅¹, 梁雪松², 杨亚斌², 吴立群²

(1. 云天化集团有限责任公司, 云南昆明 650228; 2. 云南省化工研究院, 云南昆明 50228)

摘要: 针对黄磷产业现状, 分析了黄磷产业发展的技术和产品路线。提出了提高黄磷产业竞争力的2条途径: 一是进一步优化和改进黄磷生产技术, 节能降耗; 二是综合利用黄磷尾气、磷渣、电尘灰、磷铁制备高附加值产品, 降低单位GDP能耗, 提高整体经济效益。

关键词: 黄磷; 节能降耗; 资源利用; 尾气; 磷渣; 竞争力

中图分类号: TQ126.317

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0080-04

Energy and materials saving and resources proper utilization raw material-reducing of yellow phosphorus industry

MEI Yi¹, LIANG Xue-song², YANG Ya-bin², WU Li-qun²

(1. Yuntianhua Group Co., Ltd., Kunming 650228, China;

2. Yunnan Research Institute of Chemical Industry, Kunming 650228, China)

Abstract: Based on the current status of yellow phosphorus, the technique and product route of yellow phosphorus industry is analyzed, and two pathways to lift up the competence of yellow phosphorus industry is put forward. One way is to further optimize the production technique of yellow phosphorus, to reduce energy consumption; the other is to fully utilize the by-products of off-gas, phosphor slag, dust from electrostatic precipitator, and phosphorous slag to make high-value added products to reduce energy consumption per GDP and raise the whole economic benefit.

Key words: yellow phosphorus; energy-saving and consumption-reducing; resource utilization; tail-gas; phosphorous slag; competence

我国黄磷、磷酸盐的生产总规模、产量及贸易量均为世界第一; 产能达到200万t/a, 产量80万t/a, 均占世界产能、产量的80%以上。近5年来, 国内黄磷生产量和消费量呈平稳状态, 出口量略有下降^[1]。

单一黄磷生产装置已经被国家列为限制发展的高污染、高能耗产品之一, 相关行业先后出台了《黄磷单位产品能源消耗限额》、《黄磷清洁生产评价指标体系》、《黄磷行业准入条件》、《黄磷工业污染物排放标准》等一系列产业政策, 以促进黄磷工业的清洁生产和节能减排。要实现黄磷行业健康有序发展, 就必须加强黄磷产业的节能降耗及资源化利用, 将黄磷产业从“两高一资”的产业转变为高产出、高效益、低消耗的产业。

1 节能降耗

1.1 降低黄磷的直接生产成本

通过增设电除尘器、采用烧结矿入炉、稳定入炉料成分、生产控制智能化、粉矿成球入炉等技术措施, 使电炉电耗、焦炭消耗量下降10%~15%, 磷矿消耗量下降5%~8%。

1.1.1 增加电除尘器, 提高磷的一次回收率

磷炉气中含粉尘质量浓度约为150 g/m³, 该粉

尘在磷回收时混入粗磷中形成泥磷。未安装电除尘器的磷炉, 每生产1 t P₄产生泥磷250 kg, 即有8%~10%的黄磷混入泥磷中, 这部分泥磷处理回收难度大、成本高。借鉴我国大磷炉的成功经验, 在磷炉出口增加电除尘器, 可将泥磷产生量由250 kg/t减少至50 kg/t以下, 总磷回收率提高6%。

1.1.2 烧结矿入炉

我国磷矿大多属于磷块岩块状矿, 其中的碳酸盐在高温下分解而增加电耗并使磷矿裂成碎屑, 造成电炉内料层的透气性变坏; 1 kg CaCO₃约多消耗电能1.84 kWh。通过烧结可以除去原料中90%以上的碳酸盐, 有利于稳定入炉料成分。对含有CO₂ 9.91% (质量分数)的磷矿进行烧结时, 1 t黄磷的电耗比用干燥块矿下降1 000 kWh, 生产能力增加1.5倍^[2]。同时还使用了传统黄磷生产不能使用的粉矿 (矿山供应的磷矿一般带有30%~40%的粉矿), 提高了资源利用率, 降低了原料成本。要配套实施自动加料、无功补偿、电极升降自动控制等技术。湖北兴发化工集团股份有限公司在白沙河、刘草坡工厂的3台产能7 500 t/a黄磷电炉上装设了黄磷智能化节电系统, 开车率同比提高1.0%, 化料量提升1.04%, 每吨黄磷产品电耗下降4.76%。

1.1.3 粉矿成球入炉

提高炉料的比电阻,尤其是高温比电阻炉料的电阻增大,可使电极下插深度增加,高温区下移,反应区扩大,提高气-固相之间的传热、传质效率,使电极端部有很高的有用功率,降低了逸出气体温度和料面温度,提高了电炉热效率,降低了电耗,减少了气体带出粉尘量。杨华明等采用有机黏结剂成型黄磷炉料磷矿、还原剂、硅石,研究了比电阻随温度的变化,结果表明,使用煤、半焦、焦炭3种不同的还原剂制备的3种样品,均能大大增加炉料的比电阻,单独用焦粉成型的样品,常温下也比块状焦炭的比电阻大近6倍。实际生产证明,经有机黏结剂成型的黄磷炉料代替原始的块状炉料冶炼,可节电20%,节约焦耗30%,产量增加20%,综合生产成本下降20%^[3]。杨华明采用有机黏结剂成型黄磷电炉原料制备成配碳团块,与不含碳团块相比,配碳团块的熔化温度降低47℃,还原速率增加10%^[4]。

2 资源利用

2.1 黄磷渣的利用

电炉磷渣的主要成分是硅酸钙,传统处理工艺是将高温熔渣水淬为常温渣粒,然后再添加到水泥生产配料中,添加量约为30%。这种传统水淬处理工艺浪费了熔融黄磷渣中所蕴含的大量热能,产生了大量的腐蚀性热蒸汽,造成废水的二次污染。因此,将出炉高温熔融黄磷渣(1400℃左右)不经水淬直接制备工业产品是电炉磷渣利用的必然之路。

2.1.1 制备矿渣微晶玻璃

杨家宽等^[5]利用在直接出炉的高温熔融黄磷渣中加入一定的调节料和辅热,混合均化后成型获得了高性能的微晶玻璃材料,磷渣用量为68%(质量分数)。1t玻璃熔体能够制得面积为1m²(厚度为2cm)的微晶玻璃13块。相比普通玻璃成型工艺,其最大差别是利用了熔融黄磷渣的高温,因此,能耗至少要节省60%以上,成本大大降低。据报道,由瓮福集团和清华大学共同研发的微晶玻璃生产技术已在瓮安瓮福黄磷公司投产。

2.1.2 制耐火保温纤维(矿渣棉)

利用电炉磷渣出渣时的熔融状态,直接加工成膨松的纤维,其性能同国内现在使用的硅酸铝纤维十分相似,可以用于管道设备的保温,同硅酸铝纤维相比,硅酸钙保温纤维具有同样的保温隔热效果,相比硅酸铝纤维的加工,矿渣棉不需要消耗能源加热融化,也无需购买原料,其成本远远低于硅酸铝纤维。

2.2 黄磷尾气的利用

黄磷尾气中CO的体积分数高达85%~95%,理论上每生产1t黄磷副产含CO的尾气2600~3000m³。黄磷尾气的综合利用主要为2种途径:一是利用其热值作燃气;二是利用其富含高浓度CO的优势合成多种碳一化工产品。表1给出了黄磷尾气的典型组成。

表1 黄磷尾气典型组成

体积分数/%					
CO	O ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
85~95	0.05~0.30	1~8	2~5	1~4	4~5
质量浓度/mg·m ⁻³					
总P	H ₂ S	HF	SO ₂	CS ₂	COS
720~2550	680~2100	280~310	120~910	510~1000	80~220

2.2.1 黄磷尾气作燃气

黄磷尾气作燃气是目前工业应用最广泛的途径。一般作为黄磷电炉入炉原料的干燥、聚合产品的热源或蒸汽锅炉的燃气使用。这些技术均已成熟,但CO热值仅为碳的1/3,作为能源的利用价值较低。但相比火炬放空且黄磷产能较小、配套能力较弱的企业不失为一种有效的利用途径。

2.2.2 黄磷尾气合成碳一化工产品

CO是碳一化工中极其重要的基础原料,可以制取甲酸、甲醇、草酸、二甲醚、碳酸二甲酯等众多化工产品。目前碳一化工所用的CO主要有石油气变换、天然气变换和煤造气3种来源,不管哪种来源都有较高的成本,变换提纯的CO一般在3.0~3.8元/m³。而黄磷尾气CO含量约是煤气发生炉的3倍,

(上接第79页)

静电喷涂控制箱。目前,机器运行状况良好,解决了实际生产问题。

参考文献

[1] 高燕,邢利燕.弱碱存在下多苯基取代联苯双酚/二氟二苯酮聚

合反应机理的研究[J].高分子材料科学与工程,1999,15:45-47.

[2] 长春工业大学.工程塑料辊片、冷却、粉碎一体机:中国,2009200941118.X[P].2010-05-12.

[3] 长春工业大学.工程塑料水力粉碎机:中国,2009200941117.5[P].2010-05-12. ■

但成本比后者低得多,是生产碳一和低碳有机化工产品的优质原料。

(1) 羰基合成或变换合成气制碳一化工产品

采用羰基合成或变换合成气制碳一化工产品必须面对黄磷生产的 2 个特点和碳一化工产品合成的 2 个要求。2 个特点就是黄磷生产的周期性和黄磷尾气成分的复杂性;2 个要求就是合成碳一化工产品过程中各种催化剂对合成气杂质的要求和长周期稳定运行的要求;如甲醇的铜基催化剂要求总 S 质量分数 $< 0.1 \times 10^{-6}$ ^[6], P 质量分数 $< 1 \times 10^{-6}$ ^[7];从催化剂升温开始至反应气体进料,需升温活化时间 120 h^[8]。

针对碳一化工产品合成过程中催化剂对合成气

表 2 黄磷尾气各种净化方法的比较

净化方法	净化程度	去除率/%		CO 体积分数/%	应用
		酸性物质	P、S、F		
水洗法	除粉尘及部分酸性物质	50 ~ 60	10 ~ 20	90 左右	作为热源烘干产品、原料
碱洗法	除大部分碱性物质	95 以上	P、S、30 ~ 40; F, > 95	90 左右	①作热源烘干产品、原料;②生产甲酸钠产品;③作燃气锅炉的燃料气
催化氧化法	除去有害的 P、S、F 等杂质	95 以上	95 以上	90 左右	生产高附加值的碳一化工产品
变压吸附法	提高 CO 浓度	—	—	98 以上	①生产高附加值的碳一化工产品;②提供高纯度 CO

黄磷尾气净化达到合成气要求后,可以采用目前成熟的羰基合成或变换后获得合成气再制备碳一化工产品。该技术路线适用于黄磷装置规模集中,长周期运行的企业。

(2) 黄磷尾气制甲酸钠再制备碳一化工产品

由于羰基合成或变换合成气制碳一化工产品的 2 个特点和 2 个要求之间的矛盾,尤其是黄磷装置开车运行的周期性、不确定性与催化剂长周期稳定运行的矛盾,使得采用羰基合成或变换合成气制碳一化工产品步履艰难,竞争力差。而通过对黄磷尾气简单洗涤净化合成甲酸钠、甲酸钾,再通过甲酸钠制备甲酸、甲酸钙、草酸体现出了其强劲的生命力。

黄磷尾气经水洗、碱洗并与液碱反应得到甲酸钠产品;甲酸钠进一步用磷酸酸化得到甲酸和磷酸一钠、磷酸二钠;磷酸一钠、磷酸二钠用于生产三聚磷酸钠(STPP)。该方法技术成熟可靠。在同等条件下,黄磷尾气合成甲酸钠的设备投资是合成气路线的 50%。相比较焦炭为原料制取甲酸工艺,该方法成本下降 1 000 ~ 1 200 元/t,节约标煤 0.52 t/t;生产 STPP 节约纯碱 0.44 t/t。

甲酸钾的生产工艺与甲酸钠基本相同。生产 1 t 黄磷副产的尾气可生产 8 t 甲酸钾产品。甲酸钙

的要求,国内诸多大学、研究机构和企业开展了黄磷尾气净化的相关研究与技术开发工作,并取得了重大突破。昆明理工大学对传统净化工艺进行了改进,开发了黄磷尾气的低温催化氧化净化工艺,采用酸、碱或金属盐溶液浸渍活性炭进行改性,净化后 H₂S 质量浓度低于 10 mg/m³^[6], PH₃ 净化效率达到 100%^[6]。何秀容等^[9]开展了 PDS 催化剂在黄磷尾气脱硫中的催化活性研究,对硫化物的脱除效率高达 99%。西南化工研究设计院为贵州双流开发公司黄磷厂设计了利用黄磷尾气制 2 万 t/a 甲酸装置,尾气经水洗、碱洗、PDS 脱硫,再进行变温吸附和变压吸附后作为生产甲酸甲酯的原料气,水解得甲酸^[10]。各种净化方法的比较见表 2。

由甲酸与石灰乳中和得到,生产 1 t 黄磷副产的尾气可生产 5.5 t 甲酸钙产品。草酸由固体甲酸钠经脱氢后先得到草酸钠,草酸钠与 Ca(OH)₂ 反应得到草酸钙,再加入过量浓硫酸(或磷酸)酸化得到草酸。相比较以焦炭为原料生产草酸的技术路线,每吨黄磷尾气可合成 3 t 草酸,每吨草酸可节省焦炭 420 kg;合成压力可由 2 500 kPa 降至 2 000 kPa,减少了动力消耗,经济性和节能效果十分显著。

2.2.3 电尘灰的利用

在安装有电除尘器的黄磷装置上,每吨黄磷副产电尘灰约 280 kg。某黄磷厂电尘灰的典型组成见表 3。从表 3 可以看出,电尘灰中含有稀散元素镓和高含量的 P、K。许可等^[11]采用浓酸熟化预处理-水浸法从黄磷电炉烟尘中回收镓;云南省化工研究院申请了专利——一种从黄磷电尘灰中制取镓电解液的方法^[12],电尘灰提镓后的物料可以进一步加工成为含 P、K、S、Mg、Ca、Zn 的多元复合肥。

表 3 某黄磷厂电尘灰的典型组成

组分	Ga ₂ O ₃	F	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃
质量分数/%	0.043	5.730	29.440	21.290	3.779
组分	K ₂ O	CaO	MgO	CuO	ZnO
质量分数/%	14.160	13.770	3.801	0.012	1.618

2.2.4 磷铁の利用

每生产1 t黄磷副产磷铁约100 kg。磷铁的化学式为FeP、Fe₂P,一般含Fe质量分数70%,含P质量分数22%~26%。国内副产的磷铁主要用于钢铁工业。湖北兴发化工集团股份有限公司申请了专利——一种用磷铁生产铁红的方法^[13];张海燕等^[14]获得了磷铁生产铁红副产磷酸三钠的最佳工艺条件,P₂O₅转化率达到97.10%,Na₃PO₄·12H₂O产率达到98.43%,氧化铁红中Fe₂O₃为96.67%(质量分数)。1 t磷铁产三聚磷酸钠1.25 t,产氧化铁红1 t。

3 竞争力分析

黄磷产业的竞争力体现于黄磷生产的节能降耗与资源的产出效益。通过技术进步,可使焦炭消耗和电耗下降10%~15%,磷矿消耗下降5%~8%。生产1 t P₄可降低成本1 500元,如果考虑粉矿和粉焦(或无烟煤)的综合利用,其经济效益更为可观。

图1给出了磷资源利用其中一条产业链的示意图,其增值额列于表4。从表4可以看出,黄磷尾气的产值最高,渣气灰资源利用后的产值至少是黄磷产值的7.6倍以上。

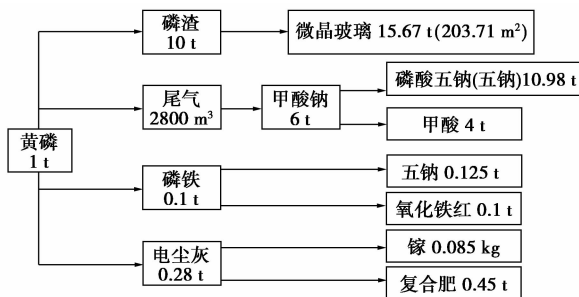


图1 黄磷产业链之一

表4 各种产品价格及其增值表

产品名称	黄磷	尾气		磷铁		电尘灰		
		微晶玻璃	甲酸	五钠	氧化铁红	五钠	镓	复合肥
价格/元	13000	100	5500	5100	4000	5100	3000	800
数量/t	1	15.67	4	10.98	0.1	0.125	0.085 × 10 ⁻³	0.45
产值	13000	20371	22000	55998	400	637.5	255	360
与黄磷产值之比		1.57	6.00		0.080		0.047	

注:副产品总值与黄磷产值之比为7.65。

4 结语

(1)黄磷产业资源再利用是提高黄磷产业竞争力的关键。

(2)通过增设电除尘器、采用烧结矿入炉、稳定入炉料成分、生产控制智能化、粉矿成球入炉等技术措施,可在现有先进消耗指标的基础上,使电炉电耗、焦炭消耗量下降10%~15%,磷矿消耗下降5%~8%;大幅降低黄磷生产成本。

(3)黄磷生产可以直接利用低品位磷矿(特别是高硅磷矿)作为原料,这对合理利用我国磷矿资源有其重大意义。

(4)积极开展电尘灰稀散金属元素镓回收的技术开发。

(5)通过一系列有效的技术进步和资源化利用,黄磷产业将迎来新一轮的重组,黄磷产业万元GDP的能耗将大幅度降低,资源产出率及市场竞争力将进一步提高,在碳一化工产品、微晶玻璃、耐火保温纤维产品制造上具有极强的竞争力。

参考文献

- [1] 高永峰. 关于做强我国磷化工产业的建议[J]. 化学工业, 2009,27(8):19-24.
- [2] 朱玉平. 电炉制磷矿预处理及其方法的评述[J]. 硫磷设计与粉体工程,2008(4):31-34.
- [3] 杨华明,唐爱东. 温度对黄磷炉料比电阻的影响[J]. 化工冶金,1994,15(4):365-368.
- [4] 杨华明. 黄磷电炉配碳团块的热性能[J]. 化工冶金,1998,19(2):175-178.
- [5] 杨家宽,肖波,姚鼎文,等. 黄磷渣热态直接成型资源化[J]. 化工环保,2003,23(1):38-41.
- [6] 宁平,任丙南. 黄磷尾气的综合利用及净化途径探讨[J]. 云南环境科学,2003,22(增刊):148-151.
- [7] 任占冬,陈樑. JC系列催化剂上氧化脱除黄磷尾气中PH₃、H₂S[J]. 天然气化工,2004,29(6):19-23.
- [8] 郭海平,赵守国,梁素云,等. 延长甲醇催化剂使用寿命的探讨[J]. 甲醇生产与应用,2001(1):7-8.
- [9] 何秀容,管英富,赵英. PDS催化剂在黄磷尾气脱硫中的催化活性研究[J]. 天然气化工,2009,34(4):59-61.
- [10] 陈善继. 黄磷尾气的回收利用[J]. 无机盐工业,2008,40(2):51-53.
- [11] 许可,邓彤,陈家塘,等. 黄磷电炉电尘浆提取稼的预处理研究[J]. 中国有色金属学报,2004,14(6):1025-1030.
- [12] 云南省化工研究院. 一种从黄磷电尘灰中制取稼电解液的方法:中国,101545053[P]. 2009-09-30.
- [13] 湖北兴发化工集团股份有限公司. 一种用磷铁生产铁红的方法:中国,101462775A[P]. 2009-06-24.
- [14] 张海燕,李军,王邵东,等. 综合回收利用磷铁的新工艺研究[J]. 无机盐工业,2009,41(10):50-52. ■