

用绿色化学技术发展我国的 磷化学工业

贡长生

(武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430073)

摘要:分析了国内外磷化工发展的新趋势和新特点,提出为促进我国磷化工的可持续发展,应着力搞好黄磷的深加工、热法磷酸的深加工和湿法磷酸的深加工,用绿色化学技术(如新型催化技术、生物催化技术、电化学合成技术、微波化学技术等)发展我国的磷化工产业。同时指出加强技术创新,改进生产工艺,拓展磷化工绿色产业链,构建磷化工发展的绿色工程,才能大力推进我国磷化工产业的绿色化。

关键词:磷化工;发展趋势;深加工;绿色化学技术;绿色工程

中图分类号:TQ126.3

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2008)12-0001-06

To develop China's phoschemical industry by technology of green chemistry

GONG Chang-sheng

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

Abstract: Based on new trends of the phoschemical industry at home and abroad, it is put forward that the fine processes of the yellow phosphorus, thermal-method phosphoric acid and wet-process phosphoric acid must be developed by the technology of green chemistry such as new catalytic process, biocatalytic technology, electrochemical synthesis, microwave chemistry technology, etc., in order to accelerate sustainable development of the China's phoschemical industry. And Fortifying technical innovation, improving production process, developing green product chains, building green engineering, etc., is the way to develop even greener phoschemical industry in China.

Key words: phoschemical industry; developing trend; fine process; green chemical technology; green engineering

21 世纪是绿色化学技术和绿色产业快速发展的时代,对未来社会和经济的发展将产生深远的影响。绿色化学是当今国际化学化工研究的前沿,绿色化学技术的开发正成为人们关注的焦点。由于经济全球一体化进程的加快,以及资源、能源和环境问题的影响,世界磷化工发展格局正发生深刻的变化,我国磷化工既迎来良好的发展机遇,又将面对严峻的挑战。用循环经济的发展模式和绿色化学技术促进我国磷化学工业又好又快地发展,逐步实现磷化工产业的绿色化,以建设经济发展、资源节约和环境友好型的磷化工产业,这是一个具有重大理论意义和应用价值的课题。

1 国内外磷化工的发展趋势和新特点

国际化、大型化是当代磷化工发展的新趋势。由于资源、能源的导向和环境保护政策的调整,近年来国外一些大公司大企业进行了兼并重组、产业结

构和布局的调整,致力于发展高科技、高附加值的磷化工产品和技术,以提升技术水平和扩大产品的应用面,增强企业核心竞争能力。最典型的例证就是 Rhodia 和 Albright & Wilson 的兼并重组,使 Rhodia 公司成为全球生产精细磷化学品的“领头羊”。同时,IMC 和嘉吉(Cargill)这两个北美最大的磷肥企业宣布合并成立新美盛公司,其磷矿石的产能占全球的 13.9%,磷肥的产能占全球的 17.1%,钾肥的产能占 15.5%,成为磷肥行业的巨无霸。而且,Rhodia、Monsanto、BASF 等国际知名大公司纷纷涌向包括我国在内的发展中国家和地区,转移初级产品的生产,合资经营或开办企业,抢占市场。

精细化和专用化是磷化工发展的新特点。当今国际上知名的大公司无一不是走精细化的发展道路,通过自己的专利技术,大力发展精细磷化工主导产品,以提高核心技术的竞争力。例如,Rhodia 公司在全球精细磷化工市场份额中达到 74 亿美元,比前

些年增加了 34%，其中水处理剂达到 23 亿美元，阻燃剂达到 17 亿美元；在磷系催化剂、含磷药物以及中间体、农用化学品、表面活性剂等领域加强研究和开发，品种不断创新。又如，美国 Monsanto 公司是全球最大的草甘膦除草剂生产企业，以色列 ICL 公司是世界上最大的磷系阻燃剂生产企业，荷兰天富 (Thermphos) 公司是全球最大的食品和药物用磷酸盐制造企业，日本罗莎 (ROSA) 则是全球最大的高纯电子级磷酸生产企业。

同时，多联产、一体化和循环化的特点正越来越凸现出来。所谓一体化就是原料、产品上下游一体化，磷矿、磷肥和磷酸盐生产一体化；而多联产就是不同企业或产业间的耦合共生，无机、有机、化肥联合生产；循环化就是发展循环经济，合理利用资源和节省能源，搞好综合利用，加强生态环境的保护。

2 着力搞好“三个深加工”

我国磷化学工业经过近 10 年来的快速发展，特别是产业布局和产品结构的调整，已逐渐形成母体产品(或基础产品)靠近原料产地，沿海地区重点发展磷系衍生物和精细磷化工的产业格局，基本形成了以磷酸盐为主体，品种比较齐全且各具规模的磷化工体系。2006 年我国磷化工行业的总产能超过 1 200 万 t(不包括磷肥产业)，产品品种达 100 多种，产量达到 800 万 t(以实物计)，已成为全球第一大磷化工生产国。

进入 21 世纪以来，我国磷化工发展的内涵，已从以磷肥和黄磷为主的初级磷矿加工发展成为以黄磷深加工和磷酸精细加工为主的精细磷化工产业，技术创新产品更加群星璀璨，产品品种越来越丰富。但是产品结构不尽合理，基础产品或初级产品多，深加工下游产品少；技术水平相对较低，应用研究滞后。近几年来，在我国磷化工得到快速发展的同时，人们越来越深切地感受到，要实现磷化工的可持续发展，必须搞好“三个深加工”，即黄磷的深加工、热法磷酸的深加工和湿法磷酸的深加工^[1]，这是做大做强我国磷化工产业的必经之途。

2.1 黄磷的深加工

目前，我国黄磷生产企业 148 家，生产能力达 180 万 t，占世界黄磷生产能力的 70% 以上，已成为世界上最大的黄磷生产国、出口国和消费国。

我国黄磷消费除了少部分直接出口外，主要用于生产热法磷酸及其磷酸盐，其次是三氯化磷、三氯氧磷、五硫化二磷、五氧化二磷，以及次磷酸盐和赤

磷等。例如，2006 年我国黄磷产量 79 万 t，其中加工成热法磷酸，进而加工成三聚磷酸钠等各种工业磷酸盐，年消费量近 47 万 t，占黄磷产量的 60% 左右。三氯化磷(包括三氯氧磷及五硫化二磷等)是黄磷的第二大用户，年消费量达 15 万 t，约占 20%。用于次磷酸钠、五氧化二磷和赤磷等，年消费量约 8 万 t，占 10% 左右，而直接出口占 10%。

目前我国大部分黄磷企业生产模式比较简单，基本是黄磷和少量磷酸及其盐，科研开发投入不足，缺乏深加工，头大尾小，产品应用面窄。但是，国内黄磷行业经过近几年的重组洗牌，黄磷市场已进入成熟期，供大于求的局面已成定局，市场竞争将更加激烈。因此，国内黄磷企业必须充分利用资源和综合优势，降低生产成本，坚持“矿化结合，磷电结合，下游延伸”的原则，以技术创新和进步推进黄磷的深加工。

应该指出，黄磷是生产热法磷酸及磷化物的重要母体原料，更是制备精细磷酸盐和精细有机磷化工的重要基础原料。工业发达国家的黄磷-中间产物-最终产品的比例通常是 1:3:5，而我国的比例约为 1:1.5:0.8。将黄磷加工成 PCl_3 、 POCl_3 、 P_2S_5 等中间体，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，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。这是一大类高技术含量、高市场需求、高附加值的精细磷化工产品，也是精细磷化工中最有活力和最有发展前途的研究开发领域，已经成为黄磷深加工的重要发展方向^[2]。

2.2 热法磷酸的深加工

由于我国的水电资源丰富，以及电炉制磷技术的不断进步，使热法磷酸工业发展很快，热法磷酸的生产能力占整个工业磷酸的产能的 70% 以上。由热法磷酸可以方便快捷地制取各种工业和技术级磷酸盐，以满足国民经济发展和外贸出口的需要，形成了以磷酸盐为主体的我国磷化工的发展特色。例如，2006 年全国生产热法磷酸(质量分数 85%，含食品级)达 83 万 t，其中出口磷酸 32.16 万 t，2005 年则出口磷酸 26.88 万 t，同比增长 19.64%。

长期以来，我国大多数磷酸企业基本上是黄磷-热法磷酸-三聚磷酸钠和/或六偏磷酸钠，生产产品单一，产品规格较少，多为普通工业品，缺少精细磷化学品和专用磷化工产品。因此，更新观念，优化产品结构，搞好热法磷酸的深加工和精细化极为

重要,应尽可能用热法磷酸生产高纯磷酸和高技术磷酸盐。

2.3 湿法磷酸的深加工

目前我国湿法磷酸的生产能力已达1 050万 t/a P_2O_5 ,2010年将达到1 605万 t/a。随着我国高浓度磷肥的快速发展,供需趋向平衡,生产能力供过于求的状况日渐突出,搞好湿法磷酸的深加工和精细化是我国磷酸工业必须面对的问题。

湿法磷酸深加工的关键是湿法磷酸的净化。湿法磷酸净化技术有化学沉淀法、溶剂萃取法、溶剂沉淀法、结晶法、浓缩法、离子交换法、电渗析法等多种方法,但化学沉淀法和溶剂萃取法是目前国内外工业上用于制备净化湿法磷酸的主要方法。

湿法磷酸的净化程度取决于磷酸的最终应用。湿法磷酸净化的原则是分级净化,分级利用。大多采取“肥盐化一体化”流程,做到不同净化等级的 P_2O_5 分类使用,以降低湿法磷酸的净化成本。如图1^[3]所示。

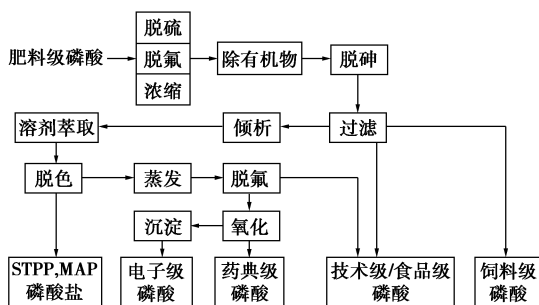


图1 湿法磷酸净化流程示意图

3 用绿色化学技术发展磷化工产业

绿色化学是21世纪化学化工发展的重要方向之一,它吸收了当代化学、化工、环境、生物、物理、材料和信息等学科的最新理论成果和技术,是基于环境友好约束下的化学和化工的融合和拓展。绿色化学技术是对人体健康无害、对社会安全、对环境友好的技术,属于可持续发展技术,正成为当今世界产业技术发展的主流。用绿色化学技术发展磷化工产业,既是当今世界产业技术发展的潮流,更是促进我国磷化学工业又好又快发展的必然选择。

3.1 新型催化合成技术

催化是使许多化学反应实现工业应用的关键,新型催化技术是现代化学工业发展的核心技术。催化包括化学催化和生物催化,催化技术是实现高原子经济性反应的重要途径,它不仅可以在极大地提高

化学反应的选择性和目标物的产率,而且能从根本上抑制副反应的发生,减少或消除废弃物的生成,最大限度地利用各种资源。而黄磷催化合成技术是人们研究的热点领域,也是发展绿色磷化工产业所追求的目标。

例如,由黄磷直接催化合成有机磷化合物。有机磷化合物作为精细化学品和专用化学品,其技术密集度高,应用领域广,附加值大。目前工业制备有机磷化合物是将黄磷和氯气作用生成中间体 PCl_3 或 $POCl_3$,然后 PCl_3 或 $POCl_3$ 和脂肪醇、烷基酚、聚氧乙烯醚等有机化合物进行酯化反应生成亚磷酸酯、磷酸酯等有机磷化合物,如图2中路线①。近来, Florence 有机金属化学研究所 M. Peruzzini 博士^[4]提出由黄磷催化合成有机磷化合物的新方法,见图2中路线②。即黄磷(P_4)和过渡金属络合物(ML_n)反应生成磷配体过渡金属络合物,后者和有机反应物作用生成相应的有机磷化合物,不产生有害的气体和废弃物,这是一条环境友好的绿色合成路线。

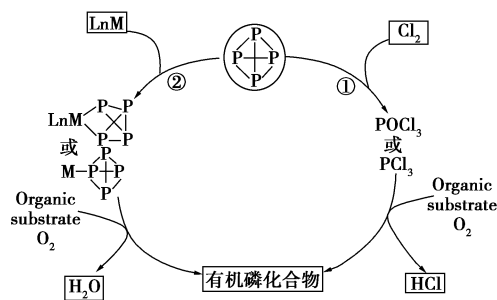


图2 黄磷催化合成和传统合成方法的比较

目前,已合成出各种类型的磷配体络合物^[4-5]。特别是美国麻省理工学院 C. C. Cummins 教授和他的研究小组花了近10年的时间研究了大量的铈-磷络合物、钼-磷络合物等用于黄磷的固定,用来制备新型铈-磷络合物催化剂,以进而合成有机磷化合物,做了开拓性的研究工作^[6]。

应用过渡金属络合物作为催化剂, O_2 作为廉价有效的氧化剂,由 P_4 和不同类型的醇反应,人们已经制得三烷基磷酸酯 $[PO(OR)_3]$ 、二烷基亚磷酸酯 $[P(O)H(OR)_2]$ 、二烷基磷酸酯 $[P(O)(OH)(OR)_2]$ 、三烷基亚磷酸酯 $[P(OR)_3]$ 。尽管这些研究成果目前还只是在实验室或中试装置研究阶段,从经济观点考虑还未达到令人满意的程度,但作为全新的绿色化学合成技术显示出广阔的发展前景。

又如,草甘膦催化合成新工艺。草甘膦是优良的有机磷除草剂,在目前全世界农药销售额中,草甘膦以47亿美元销售额而高居榜首。美国 Monsanto 公司是全球最大的草甘膦除草剂生产企业,草甘膦的销售量占据全世界70%的销售市场。在草甘膦

的生产中,亚氨二乙酸二钠(简称 DSIDA)是关键的中间体,传统合成工艺过程需要甲醛、氢氰酸和氨等有毒原料,而且每生产 7 kg 产物将产生 1 kg 有害废物。Monsanto 公司成功开发了一条新的 DSIDA 合成路线,用二乙醇胺(DEA)为原料,经铜催化剂催化脱氢制备 DSIDA(见图 3^[7])。和原工艺路线相比,新工艺不用甲醛和氢氰酸作原料,一步合成,使反应的原子经济性从约 84% 提高到 96%,简化了生产过程,产品纯度高,废物排放量少,而且生产操作安全。为此,Monsanto 公司获得了 1996 年度美国“总统绿色化学挑战奖”的变更合成路线奖。

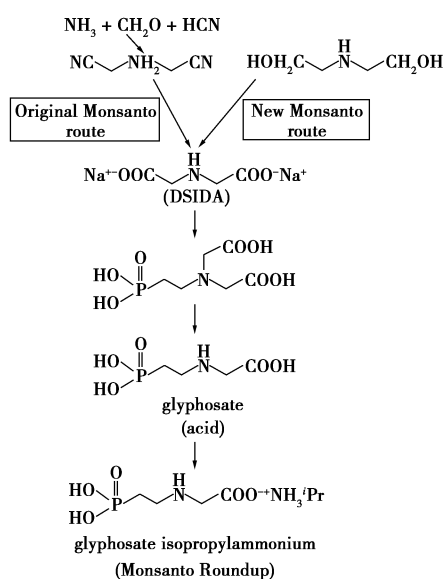


图 3 Monsanto 公司生产草甘膦的新工艺与原工艺路线的比较

3.2 生物催化合成技术

生物催化可通过催化高立体和高区域选择性反应来实现用常规化学合成方法不能完成的精细有机合成,根据生物催化反应在常温常压进行的特性来设计高效和安全的化学合成工艺,以提高原子经济效益,因而具有催化活性高,反应条件温和、能耗低、污染少等优点,已成为绿色化学化工的关键技术之一。据不完全统计,全球生物催化技术的应用所产生的工业价值已超过 1 000 亿美元。

例如,磷酸奥司米韦(Oseltamivir phosphate, Tamiflu)是预防和治疗感冒病毒感染的药物唾液酸苷酶抑制剂,随着全球禽流感的不断流行,世界上一些国家以此作为全国性感冒流行预防计划的一部分。在磷酸奥司米韦的合成中,莽草酸是关键的中间体。传统合成路线要使用易爆的叠氮化物,安全性差。近来人们开发了新的合成方法,无需叠氮化物,而且

合成步骤少,采用生物催化,合成收率进一步提高。该方法首先通过 2 个微生物转化过程把葡萄糖转化为氨基莽草酸,然后再由氨基莽草酸生物催化合成磷酸奥司米韦^[8](如图 4)。

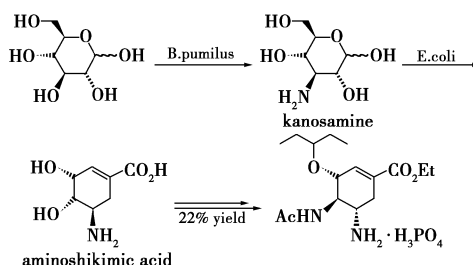


图 4 以氨基莽草酸为中间体的磷酸奥司米韦的新合成路线

3.3 电化学合成技术

现代电化学合成的发展始于 20 世纪 60 年代。1963 年美国化学家 M. Baizer 开发出电解丙烯腈制备己二腈的合成方法,1965 年 Monsanto 公司建成了年产 15 000 t 的己二腈电合成工厂,成功地实现了工业化。此后,3M 公司、Dow 化学公司、DuPont 公司、BASF 公司、Hoechst 公司等用电化学合成方法生产精细有机化学品,这一切标志着电化学合成技术进入了工业化新时代。

电化学合成反应是通过在电极上得失电子实现的,除了反应物和生成物外,无需有毒或危险的氧化剂和还原剂,减少了副反应的发生,简化了分离过程,产品纯度高;而且电化学合成可在常温常压下进行,一般不需要特殊的加热和加压设备,可减少设备投资,节省能源,简化工艺操作。因此,工业电化学合成被称为是“安全、清洁、绿色”的化学技术^[9]。

由黄磷通过电化学合成来制备有机磷化合物是人们极感兴趣的研究课题,科技工作者进行了大量的研究开发,取得了一系列丰硕的成果。实验表明,通过电化学方法由黄磷可以直接合成磷及其衍生物、磷酸酯、亚磷酸酯和磷酸酯等^[10],如图 5 和图 6^[10]所示。

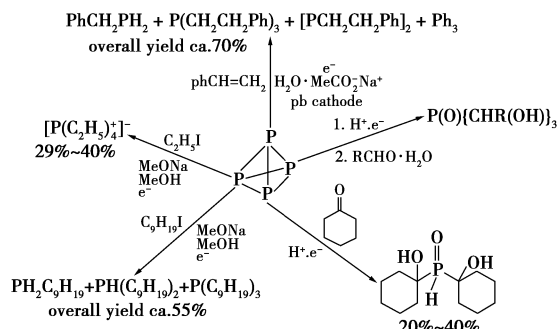


图 5 由黄磷电化学合成磷及其衍生物的实例

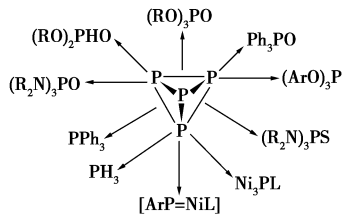


图6 由黄磷电化学合成的有机磷化合物

例如,在中性和酸性介质中,将黄磷涂在多孔的导电材料上,经过电化学氧化,可以化学计量地生成磷酸和亚磷酸。在HX(X=Cl、Br、I)的水溶液中,由 P_4 经电化学合成可以直接制备磷的各种含氧酸,有时可以添加一些非水溶剂。

近来,在乙醇存在时,将黄磷乳化在乙腈或二甲基甲酰胺(DMF)中,以 NR_4X 作为支持电解质,通过电化学催化方法,由 P_4 可以成功地合成不同磷酸酯的混合物。例如,在水/乙醇溶液中,烷基磷酸酯可由黄磷经过电化学合成以定量的产率得到,具体取决于电化学合成的条件。

3.4 微波化学技术

微波是频率在300 M~300 GHz(即波长1 m~1 mm)范围的电磁波,微波直接作用于化学反应体系能促进各类化学反应的进行。大量的实验结果表明,微波对许多合成化学反应速度的影响十分显著,较常规方法能增加几倍、几十倍、甚至上千倍。对于微波加快化学反应速度的解释被认为是微波的致热反应:微波是一种内加热,加热速度快,只需外加热的1/10~1/100的时间即可完成;受热体系温度均匀,无滞后效应,热效率高。除了微波效应以外,还有电磁场对反应物分子间行为的直接作用,改变了反应物的动力学,降低了反应的活化能。微波对化学反应体系不产生污染,微波技术属于绿色化学技术^[11]。微波在化学上的应用形成了微波化学这一新型科学领域,微波化学技术在新型功能材料的制备、有机化学合成和生物化学包括肽、蛋白质和碳水化合物的合成^[12]等方面都有重要的应用。

例如, $LiFePO_4$ 是一种有发展前途的锂离子电池阴极材料,具有成本低、毒性小、优良的热稳定性和电化学循环性。 $LiFePO_4$ 的合成方法比较多,其中在特制的碳密封的反应器中,采用 CH_3COOLi 、 $NH_4H_2PO_4$ 和 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 为原料进行室温固相反应,进而用微波(3.0 GHz, 850 W)辐照10 min,便可合成纳米级 $LiFePO_4$ 。这是一条比较绿色的合成路线,添加适量的柠檬酸可以减小颗粒的粒径,采用多

层碳纳米管(MWCNTs)可改进 $LiFePO_4$ 的导电性。所制得的纳米级 $LiFePO_4$ 具有较高的电化学容量(145 mA·h/g)和良好的循环性能^[13]。

由于微波加热属于内加热,加热速度快,热效率高,可采取过程强化集成,这在中低品位磷矿的开发利用中将显示出潜在的重要应用前景。

此外,膜技术和声化学技术等磷化工的研究开发、生产过程以及废水处理中均具有广泛的应用。

4 大力推进我国磷化工产业的绿色化

4.1 认真实施清洁生产新工艺

坚持科学发展观,摒弃以资源高消耗、环境重污染为特征的粗放型经营和通过外延增长追求企业效益的传统模式,转变为资源低消耗和效益高产出为特征的集约型经营和通过内涵增长追求企业效益的新型发展战略。对现有企业的生产工艺用绿色化学原理和技术进行评估,借鉴当今先进的科学技术,改进生产工艺,加强技术创新,实施清洁生产,搞好节能减排,这是大力推进我国磷化工产业绿色化的重要一环。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;热法磷酸生产采用二步法,以合理利用磷酸生产中的热能;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;在条件许可的情况下,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 的收率要提高约2.3%,可以降低生产成本,节省能源,简化工艺操作^[14];磷酸二铵生产过程中产生尾气联产磷酸一铵的清洁工艺等。国内外的许多成功经验表明,该方法既切实可行,又一本万利。

4.2 大力拓展磷化工绿色产业链

拓展磷化工绿色产业链,应着力搞好磷化工的“三个深加工”,尤其是黄磷的深加工,以适应国情,大力发展我国的精细磷化工,做大做强做精磷化工产业,具有深远的现实意义。黄磷的深加工可按照“精细化、专用化、高端化”的发展原则,采取耦合共生技术,其产业链可沿着“黄磷-热法磷酸及有机磷(磷)酸酯-下游各类含磷产品”的主线,形成品种繁多且各具规模的高技术含量、高市场需求和高附加值的精细磷化工产品体系。如图7所示。这里关键技术是黄磷的精制技术、磷酸的净化技术和精细磷化学品的绿色合成技术。

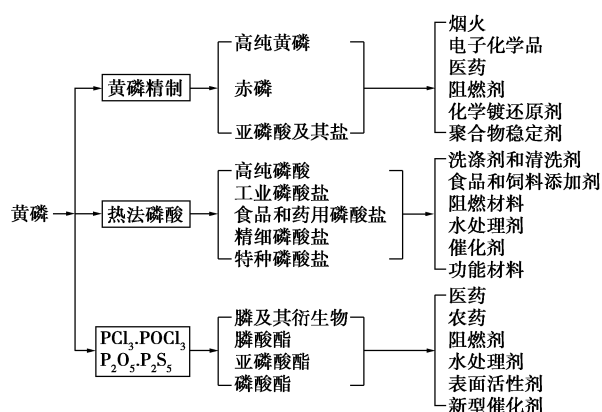


图 7 黄磷深加工产业链

对于湿法磷酸除了用于发展磷铵类高浓度磷肥、NPK 复合肥外,其净化湿法磷酸可生产工业磷酸盐和精细磷酸盐,其深加工产业链由图 7 可清楚地看出,不再赘述。

4.3 切实搞好废弃物资源化

磷化工是一个废弃物排放量较大的产业,尤其是磷石膏是湿法磷酸工业不可避免的废弃物,每生产 1 t H_3PO_4 (以 P_2O_5 计) 就会产生 4.5 ~ 5.0 t 磷石膏。磷石膏的处理和利用一直是我国乃至世界湿法磷酸工业亟待解决的重大问题^[15]。随着我国高浓度磷复肥和饲料磷酸盐的快速发展,目前湿法磷酸的年生产能力已超过 1 000 万 t/a, 副产磷石膏的年排放量达到 3 500 万 t 以上,而且每年以 15% 的速度增长,累计磷石膏堆积量超过亿吨,其中利用率不到 10%。对于磷石膏的处理和利用,国内外科技工作者进行了大量的研究开发,取得了一定的成果。目前国内外对于磷石膏的利用主要有:①利用磷石膏作为石膏粉体材料和建筑材料等;②利用磷石膏作为造纸和油毡生产的填充剂;③利用磷石膏制硫酸联产水泥(如奥地利林茨化学公司,中国山东鲁北化工集团等);④从磷石膏回收硫酸并联产筑路材料(如美国 SVI 公司开发的 FLASC 工艺);⑤利用磷石膏制硫酸铵和碳酸钙;⑥利用磷石膏制硫酸钾;⑦利用磷石膏作为土壤改良剂。

应该说,搞好磷石膏的综合利用与资源化,有利于解决我国硫资源的紧缺,发展循环经济,构建生态磷化工,实现人和自然环境的和谐发展。

4.4 积极构建磷化工发展的绿色工程

磷矿资源是一种不可再生的宝贵资源,磷化工产业对资源的依赖性强且能耗较高,对生态环境的影响较大,构建磷化工发展的绿色工程,对于发展循环经济,促进节能降耗,以建设经济发展、资源节约

和环境友好型的磷化工产业,具有极其重要的意义。

所谓绿色工程是指应用绿色化学原理和生态工业技术达到绿色化的工程,即是产品和工艺过程的设计、生产和应用是经济可行的,能从源头上减少废弃物的排放,减少对人体健康和环境的危害^[16-17]。W. McDonough 和 P. T. Anastas 等提出的绿色工程技术的 12 原则以及 Sandestin 确立的 9 原则,为绿色工程的构建和发展指明了方向。

构建磷化工发展的绿色工程应依据循环经济发展理念和绿色工程技术原则为指导,以生态工业经济系统的优化运行为目标,通过磷化工企业和相关产业的重组和耦合,使不同产业或企业之间形成共享资源和互换副产物,以拓宽产业幅,延伸产业链,达到耦合共生,互利共赢。例如,磷煤电一体化,多产业多资源的共生耦合,发展循环经济,构建磷化工发展的绿色工程,如图 8^[18]所示。同时,加强生态工业园区的建设,构建以磷化工为龙头的生态工业群,搞好横向多品种的耦合共生和纵向产业链的拓展延伸,达到“低投入、高产出、低排放”,实现磷化工及相关产业的集约化和规模化发展。

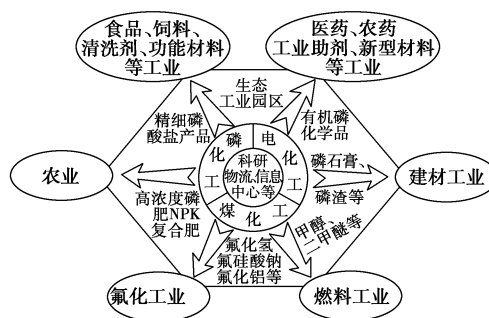


图 8 磷煤电一体化多产业耦合共生示例

5 结语

随着技术的进步和资源的优化,全球主要的精细磷化工产业将逐步集中在美国、中国和摩洛哥。中国将凭借着以磷资源为基础的多产联合平台,最有希望成为全世界磷化工的中心,展望未来,任重道远。深加工、精细化,用循环经济的发展和绿色化学技术促进我国磷化学工业的发展,走新型磷化工发展之路,才能做大做强我国的磷化工产业。

参考文献

- [1] 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,2006,26(12):1-7.
- [2] 贡长生.我国黄磷深加工发展方向的探讨[J].现代化工,2006,26(5):1-6.

(下转第 8 页)

在磷化工产品的生产过程中,磷酸是最关键的中间产品,磷酸产品纯度按农用级、工业级、饲料级、

食品级、医药级、电子级、半导体级逐渐递增,产品加工难度和附加值也随之提高,如图 1^[7-10]。

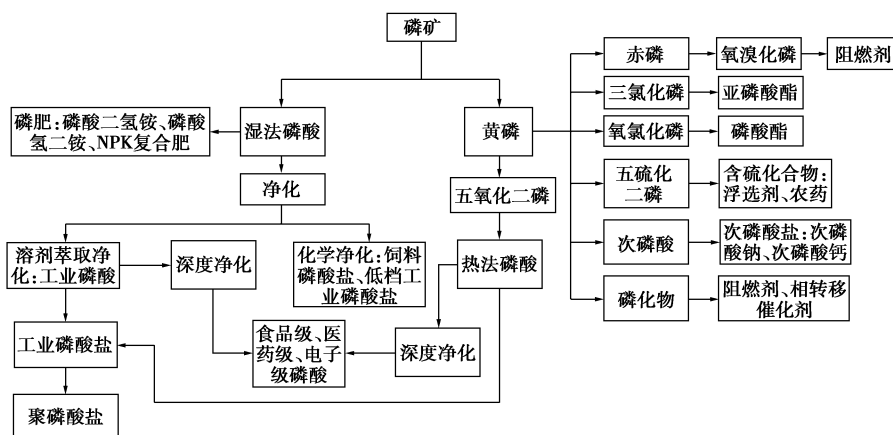


图 1 磷化工产业链示意图

磷酸是磷化工行业的核心,采用磷酸提纯路线取代热法磷酸工艺生产工业、食品、医药、电子级精细磷化工产品,实现净化磷酸大量取代高能耗、高污染的热法磷酸,可以减少环境污染,节能降耗,符合科学发展观的要求。

2.2 尽快掌握磷酸净化工业化技术,打破国外垄断

磷酸净化技术难度较大,国内长期以来停留在实验室研究或小型中试阶段。国外也只有少数国家实现了工业化生产(详见国内外技术现状)。国外技术要么不愿意转让,要么以苛刻的高价转让。近年我国首次引进以色列的湿法酸净化技术,仅技术转让费就已高达上亿元的惊人价格(这个价格还是在

我们已经有千吨级中试成果的基础上砍价达成的,否则还要高),由此可见,开发具有中国特色,符合中国磷矿特点,具有自主知识产权的磷酸净化技术已十分迫切。掌握制约我国磷化工产业结构调整和技术提升的磷酸净化关键技术,摆脱对国外技术的依赖势在必行。

2.3 肥、盐割裂的产业格局亟待变革

磷酸制造技术是磷化工行业的核心技术,目前国内与国外存在明显的差距。按磷酸生产的不同方法,我国目前的磷酸盐和磷肥产业的磷化工产业格局分界非常明显。以电解磷矿获得黄磷制取热法磷酸形成了磷酸盐产业链,而用硫酸分解磷矿制取磷酸

(上接第 6 页)

- [3] Anom. Shifting perspectives for purified phosphoric acid[J]. Fertilizer International, 2007(417): 31 - 35.
- [4] Peruzzini M. White phosphorus and green chemistry: Towards an eco-efficiently catalysed oxidative phosphorylation[J]. Speciality Chemicals Magazine, 2003, 23(1): 32 - 35.
- [5] Ehses M, Romerosa A, Peruzzini M. Metal-mediated degradation and reaggregation of white phosphorus[J]. Top Curr Chem, 2002, 220: 107 - 140.
- [6] Ritter S K. Fixing phosphorus[J]. C&EN, 2006, 84(22): 26 - 27.
- [7] Bryant R. Matching technical & market intelligence needs with resources[J]. Speciality Chemicals Magazine, 2003, 23(9): 32 - 34.
- [8] 陈振明, 刘金华, 陶军华. 生物催化在绿色化学和新药开发中的应用[J]. 化学进展, 2007, 19(12): 1919 - 1927.
- [9] Kreysa G, Jutter K. Industrial electrochemistry: Safe, Clean, Green[J]. Chemical Engineering, 2007, 114(5): 50 - 55.
- [10] Peruzzini M. Electrochemistry in preparing organophosphorus compounds[J]. Speciality Chemicals Magazine, 2006, 26(1): 40 - 42.
- [11] 贡长生, 张克立. 绿色化学化工实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [12] Yarnell A. Microwaves beam into biosciences[J]. C&EN, 2007, 85(21): 32 - 33.
- [13] Wang Lei, Huang Yudai, Jiang Rongrong, et al. Nano-LiFePO₄/MWCNT cathode materials prepared by room-temperature solid-state reaction and microwave heating[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(11): A1015 - A1019.
- [14] Wing J. Hemi forever? [J]. Fertilizer International, 2007(419): 43 - 48.
- [15] Fertilizer International. Away with those stacks[J]. Fertilizer International, 2007(418): 84 - 85.
- [16] Allen D T. Green engineering: And the design of chemical processes and products[J]. Chemical Engineering, 2007, 114(13): 36 - 40.
- [17] 贡长生, 张龙. 绿色化学[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2008.
- [18] 胡山鹰, 等. 磷资源产业循环经济[M]. 北京: 新华出版社, 2006. ■