

大型磷肥企业应向高纯磷化工方向发展

钟本和, 吴德桥, 方为茂, 李 军
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 根据我国磷矿特点, 分析当前磷化工发展存在的问题, 指出发展磷化工的必要性。综合国内外相关技术, 提出开发具有自主知识产权的磷化工新技术, 生产高档的、功能性的磷酸盐产品, 是我国磷化工行业发展方向。

关键词: 磷酸; 湿法; 热法; 半导体级; 净化; 磷酸盐

中图分类号: TQ126.3

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2008)12-0007-04

Large-scale phosphate fertilizer enterprises should go to direction of highly pure phospho-chemical industry

ZHONG Ben-he, WU De-qiao, FANG Wei-mao, LI Jun

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: According to characteristics of phosphorus ore in China, the problems currently existing in phosphorus chemical industry are analyzed. And the necessity of developing phosphorus chemical industry is pointed out. It is put forward that developing phosphoric acid technology out of China's own efforts with independent intellectual property rights and producing high-grade and functional phosphates, is the way to enforce further the development of phospho-chemical industry in China.

Key words: phosphoric acid; wet process; hot process; semiconductor level; purification; phosphate

近年来我国磷肥得到高速发展, 保证我国粮食大幅度增长, 化肥对粮食生产的贡献率在 35% 左右, 1978 年我国化肥施用量为 884 万 t (折纯, 下同), 2002 年为 4 339 万 t, 25 年间平均每年增加了 138 万 t, 1978 年粮食产量 3.05 亿 t, 2002 达到 4.57 亿 t, 平均每年提高约 600 万 t, 化肥对农业增产发挥了重要作用, 为解决我国十几亿人口粮食问题做出了巨大贡献^[1-3]。

但磷肥企业只生产化肥, 企业的效益是有限的, 特别对大型磷肥企业, 为了有更大的发展空间, 应向磷化工方向发展, 要认真分析当前磷化工发展存在的问题, 找准方向。

1 我国目前磷化工产业的现状

按照党中央提出可持续发展的科学发展观要求, 国民经济和社会发展“十一五”规划纲要提出: “控制总量、淘汰落后、加快重组、提升水平的原则”, 加快调整原材料工业结构和布局, 以实现降低消耗, 减少污染, 提高产品档次、技术含量和产业集中度为目标。开发高纯磷化工产品, 提高产品附加值以解决我国磷化工产业产品单一、经济效益低的现状, 推动我国磷化工产业的可持续发展, 是实现国家重大发展规划的重要组成部分。

目前, 磷化工产业存在的严重问题是^[4-5]: 产品能耗高 (1 t 黄磷耗电 14 000 kW·h); 排放量大、污染重 (仅黄磷年排放废气 12 亿 m³); 低值产品大量出口, 消耗了大量不可再生的磷资源, 国土资源部已将磷列为紧缺资源; 高纯、高附加值磷化工产品几乎全部依赖进口。

2 磷化工产业调整必要性及发展方向

2.1 磷化工在国民经济发展中的重要地位和作用

磷化工产业由磷酸、中间原料黄磷、下游的磷肥、磷酸盐、磷化物产业组成, 是国民经济各个领域必不可少的重要基础原材料行业。

我国磷资源世界排名第三, 磷化工产品产量位于世界第一, 是黄磷及磷化产品出口大国, 磷化产品占全世界市场的 60% 左右^[6]。但是磷化工行业的总体技术水平与国际先进水平有很大差距, 远远不能满足国民经济发展的需求。因此, 发展高纯磷化工产品, 缩小与世界先进水平的差距, 尽快使我国由磷化工产品产量大国提升成为磷化工生产的技术强国, 对于满足国民经济安全发展的需求, 建立完整先进的工业体系, 促进西部大开发, 提升磷化工产业的国际竞争力具有重大意义。

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]。

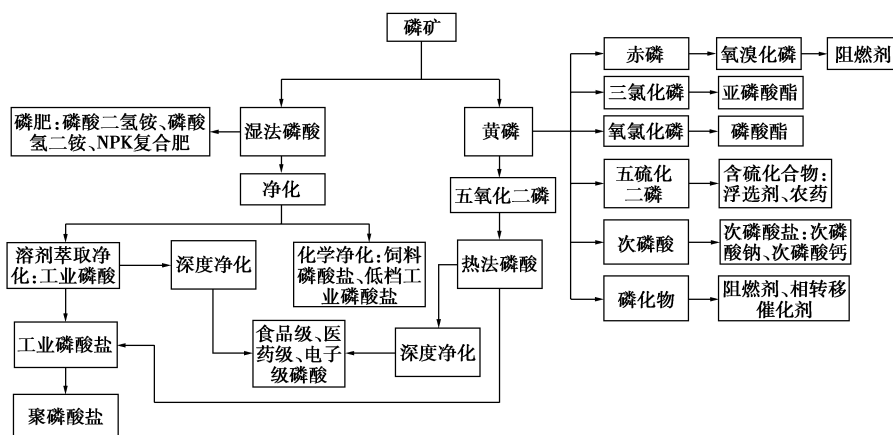


图 1 磷化工产业链示意图

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. ■

则形成了磷肥产业链。目前,国内磷化工企业相互独立,各自的产业链极短(见图2)。净化磷酸较热法磷酸具有显著的成本和环保优势,国外通过磷酸提纯技术综合生产不同级别、不同纯度的磷化工产品,形成较长的产业链(如图3)^[11-13]。国内净化磷酸目前还只用于磷肥生产,磷酸提纯生产工业、食品、医药、电子级精细磷化工产品尚属空白,非农用的精细磷化工产品全部通过热法磷酸制得。产品单一,品质低,资源综合利用率低,企业竞争力弱,这是困扰我国磷化工企业做大做强之症结所在。制约我国磷化工行业健康发展的割裂格局,将通过磷酸净化技术的突破得到重组和改善。

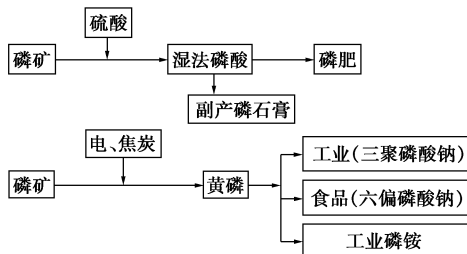


图2 国内磷化工产业链相互割裂示意

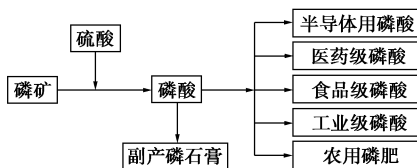


图3 国外先进的磷化工产业链示意

2.4 发展高纯磷化工产品,提高经济效益,巩固西部磷肥战略基地

单一磷肥产品作为农用物资,受国家限价政策和农用效益增值的限制,企业的经济效益不高,制约了市场竞争力的提高。我国进入WTO后过渡期,国内化肥市场将对外开放,外商将进入化肥批发、零售、仓储、服务等流通领域,外部压力将进一步加大。这些仅有单一磷肥产品的大型磷肥企业将面临强大的国际市场竞争。

磷酸生产磷肥的技术路线通过磷酸精制净化等技术,获得与热法磷酸相同质量的磷酸原料,从而衔接磷酸盐产业,将大型磷肥企业已形成的“矿-肥”结合路线,延伸为“矿-肥+盐”。通过产品结构调整,以肥为基础,开发磷酸净化工艺、装备技术及下游的高纯磷化工产品,形成“矿-肥+盐”的产业链模式,必将提升大型磷肥基地的国际化市场竞争力。

2.5 开发超低砷黄磷和半导体用磷酸工业化技术,带动热法磷酸走出困境

经济比较发达的东部地区的磷化工主要以黄磷

为原料生产精细磷化物和磷酸盐产品,尽管近几年受到能源和环境的限制,但磷酸盐应用于医药、电子及各种助剂的高附加值产品等是磷化工行业中的新兴产品,市场需求潜力大,成为磷化工行业新的增长点。开发黄磷提纯技术及其下游高端磷化工产品制造技术,替代进口满足国内需求,是热法磷酸产业走出困境,实现可持续发展的必由之路。

微电子工业使用的磷酸根据质量档次和习惯将其分为:准电子级、电子级、半导体级(又称高纯电子级)。准电子级(MOS级)磷酸:一般指普通高纯磷酸,主要金属离子质量分数在 2×10^{-6} 左右;电子级磷酸(TFT-LCD级):一般主要金属离子质量分数在 500×10^{-6} 左右, $0.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物10粒/mL以下;半导体用磷酸纯度更高,主要金属离子含量在 100×10^{-9} ,甚至 1×10^{-9} 以下, $0.2 \mu\text{m}$ 的颗粒物200粒/mL以下。

半导体用磷酸是一种高纯超净的电子化学品,被誉为磷酸行业“皇冠上的明珠”,它作为铝蚀刻液、混酸蚀刻液、清洗剂等电子加工用化学品的主要成分,广泛应用于超大规模集成电路、大屏幕液晶薄膜晶体管(TFT)等微电子工业的制造。随着液晶电视和半导体产品的升级换代和技术进步,电子工业所需半导体用磷酸用量将大幅度增加,目前亚洲需求量在20万t/a左右。电子级磷酸生产线的磷酸用量见表1。

表1 一条TFT生产线磷酸用量

技术水平	第8代	第7代	第6代	第5代	第4代以下
面板尺寸/mm	2000 × 2200	1800 × 2000	1500 × 1800	1120 × 1250	680 × 880
月磷酸用量/t	400	220	170	90	50

半导体晶圆制造产业也需要使用半导体用磷酸,晶圆厂对磷酸需求一般为TFT用量1/5~1/3。

世界上仅有少数几家公司能够生产半导体用磷酸,核心技术由日本公司掌握。他们从中国进口原料黄磷加工生产半导体用磷酸,再出口到亚洲各国并长期垄断市场。半导体用磷酸在国内一直处于研究中,工业化生产技术瓶颈较多,因此成为国内无机电子化学品中没有工业化的产品之一。目前,国内微电子行业所用的半导体用磷酸完全依赖进口。随着国内液晶电视和半导体产业的发展,将大量需要半导体用磷酸,如果不能实现国产化,将不利于国内半导体和液晶电视等产业的发展,也不利于国内磷化工行业技术提升和进步。发展超低砷黄磷精制和

半导体级磷酸技术是提升磷化工产业竞争力的有效途径^[14]。

另外,生产热法磷酸的高耗能和高污染问题,使其面临资源、能源和环境的多重压力,引导世界磷化工格局发生了很大的变化。世界磷化工高新技术发展的方向,一是通过兼并重组,对产品结构和布局进行调整,注重精细磷化工产品的研发,增强企业核心竞争能力,向着国际化、大型化、精细化和专用化的方向发展。二是利用磷酸为原料取代热法磷酸生产工业、食品级磷酸、半导体用磷酸,大幅度降低单位产值的产品的能源消耗,有效实现节能减排的战略目标,并提高产品附加值,增加企业的经济效益。

3 经济效益和社会效益

磷酸净化路线取代或部分取代热法磷酸,生产成本会大幅度降低,有良好的经济效益。

黄磷的生产成本包括磷矿石、电力和焦炭,其中电力成本占黄磷可变生产成本的近 50%。我国的磷矿石资源越来越紧张,价格不断上涨。电力和焦炭价格短期内也难以回落,因此黄磷总的生产成本近期内仍将居高不下。黄磷生产装置建设投资很大,吨产品成本中的固定费用也较高。此外,随着国家对环保和劳动者权益保护的日益重视,治污成本和人工成本也将提升。

生产 1 t P_2O_5 热法磷酸约需黄磷 0.45 t,热法磷酸总成本中黄磷约占 90%。按上述黄磷生产成本,每吨热法磷酸仅黄磷部分的可变费用就高达 4 722 元,加上人工和管理费用成本达 5 400 余元。

通过与采用四川大学联合中化涪陵公司共同完成的 5 000 t/a 规模磷酸中试的产品成本数据比较,磷酸净化成本要低 1 000 元/t,磷酸净化取代热法磷酸的经济效益十分显著。按湿法净化磷酸保守替代热法磷酸 60%,按 120 万 t/a 量计,可直接节约成本 12 亿元。

由于黄磷耗电大、能耗高,生产过程污染严重,目前世界范围仅我国和哈萨克斯坦两国仍在继续生产。美国的 Monsanto 公司是为数不多的仍然使用热法磷酸工艺的欧美公司,但他们所使用的黄磷也是从中国等国进口。“输出资源,留下污染”不符合可持续发展的科学发展观,攻克磷酸净化技术,将显著改善磷化工的环境影响。分解磷矿生产磷酸的硫酸原料目前已发生根本性变化,主要来自冶炼副产、治理环境和石油天然气脱硫等。2005 年国内硫酸

生产的统计数据显示:硫磺、冶炼烟气和磷石膏制酸分别为 1 973 万、981 万 t 和 59 万 t,占年总产量 4 625 万 t 的 65.15%,而硫铁矿制酸 1 612 万 t,仅占 34.85%,2006 年硫铁矿制酸比例又下降了 3%。与热法路线比较,磷酸净化路线在环保、能耗方面均优于热法磷酸,具有重大的社会效益^[15]。

不同磷化工产品的附加值差异较大。如何通过技术创新提高资源的综合利用效率,增加食品级磷酸盐等高利润产品在产品构成中的比例,是关系到磷化工企业未来发展的关键。国外企业通过磷酸净化工艺生产不同级别、不同纯度的磷化工产品,而国内由于磷肥企业和精细磷化工企业技术路线割裂,湿法、热法磷化工企业相互独立,磷化工企业资源综合利用效率低下,产品附加值低,企业竞争力弱于国外,困扰我国磷化工企业做大做强、稳定发展。

国内还没有超低砷黄磷的工业化装置,黄磷作为金属磷化物、三氯氧磷、五硫化磷,次磷酸盐等的起始原料,其下游产品众多,主要用于医药、食品、电子工业,附加值高,因此攻克此技术难题后,将会产生巨大的经济效益。

半导体用磷酸方面,据有关报道和海关统计数据,2006 年我国出口食品级磷酸 500 美元/t 左右,黄磷 1 200 美元/t 左右,而进口半导体、液晶电视等微电子工业用的半导体用磷酸超过 2 600 美元/t。按每吨黄磷生产 3.6 t 左右的热法磷酸计算,黄磷的附加值增加近 6 倍,单位磷产品的综合能耗将大幅度下降。

根据我国磷矿特点,综合国内外相关技术,开发具有自主知识产权的磷酸化工新技术,生产高档的、功能性的磷酸盐产品,才能将我国磷化工行业做强、做精,向高档化发展。

参考文献

- [1] 江善襄. 磷酸、磷肥和复混肥料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 415.
- [2] 钟本和, 李军, 陈亮. 溶剂萃取法净化湿法磷酸新工艺[J]. 现代化工, 2005, 25(3): 48 - 50.
- [3] 高洁. 浅谈湿法磷酸的净化[J]. 化工矿物与加工, 2004(7): 37 - 38.
- [4] 苏毅, 李国斌, 等. 黄磷精制脱砷工艺试验研究[J]. 化肥工业, 1998(12): 11 - 16.
- [5] 李国斌, 苏毅, 夏举佩. 黄磷脱砷生产技术工业性试验总结[J]. 无机盐工业, 2004, 11: 33 - 35.
- [6] 黄伟九. 溶剂沉淀法净化湿法磷酸技术现状与进展[J]. 化工进展, 1997, 16(6): 39 - 42.

(下转第 12 页)

