

专论与评述

我国磷资源产业物质流分析

刘 征, 胡山鹰, 陈定江, 沈静珠, 李有润
(清华大学化学工程系生态中心, 北京 100084)

摘要: 运用物质流方法对我国磷资源产业的整个生命周期进行定量描述和分析, 考察磷资源的利用和环境影响状况, 对目前存在的相关问题及其相互关联进行剖析, 提出了解决策略。对磷资源产业系统的物质流分析和研究结论, 不仅对其他化学原料矿产资源产业可起到指导作用, 对大多数金属矿产资源产业也有借鉴价值。

关键词: 物质流分析; 可持续发展; 磷资源产业

中图分类号: X24

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2005)06-0001-05

Material flow analysis on China's phosphor resources

LIU Zheng, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, SHEN Jin-zhu, LI You-run

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The MFA method is used to describe and analyze the whole life cycle phases of China's phosphor industry quantitatively in order to study both the utilization and environmental influence of it. Based on the data, the reason for some existing problems and their mutual relations are anatomized, hereby the conclusion and the relative solving strategies are thus drawn. All those conclusions and strategies can not only give directions to other industries of chemical mineral resources but also most industries of metal mineral resources.

Key words: material flow analysis; sustainable development; phosphor resources

磷是世界上重要的、难以再生的非金属矿资源,也是生命体最重要的元素之一,它不仅在工业上具有重要的应用价值,而且在农业、医药、生物中也扮演着相当重要的角色。可以说,人类社会的生存和发展离不开磷。

一个资源产业系统是一个包含人的因素的多层次、多属性、多目标、多影响因素的复杂系统。从资源开采、加工、消费到排放/处置,其生命周期的每个环节都对经济和环境产生着巨大影响。目前大多数针对资源产业的研究,只局限于整个产业系统的局部环节,缺少从整体上对资源产业所进行的较详细的物质代谢分析,导致研究结论适用范围小,说服力不强。

20 世纪 90 年代初,德国 Wuppertal 研究所的 Ernst von Weizsäcker 提出了生态包袱(ecological rucksacks)的概念,在此基础上逐渐形成了物质流分析(Material Flow Analysis, MFA)这一重要工具,并系统地用于资源环境与经济相互作用的研究,该研究被认为是国家尺度可持续发展定量研究的可行和有效手段。MFA 以实物的重量为单位,避免了传统计算

绿色 GDP 对外部成本评定时发生主观价格差异的问题,又可真实具体地展现经济发展与自然环境的状况^[1]。

当前,国际上已初步建立起一套比较系统的基于国家或地区经济系统的物质流分析框架,并在欧美发达国家得到了多种方式的应用。但应用物质流分析方法对中国经济系统进行的研究工作还刚起步。

本文以中国磷资源产业为对象,运用物质流方法对其整个生命周期进行定量描述和分析,以此考察中国磷矿资源的利用和环境影响状况,在此基础上进一步对目前存在的相关问题及其相互关联进行剖析,提出解决策略。鉴于磷矿是众多化学原料矿的代表,其他金属矿不论是有色金属、黑色金属还是贵金属,在变成金属形态以前的冶炼加工过程和化学矿加工过程有很多类似之处,主要区别只在于化学矿产品的利用过程通常是耗散性的(即利用以后难于回收,对环境的影响更大),而大部分金属可以通过建立完善的资源回收体系得以循环再利用。因此对磷资源产业系统的物质流分析过程和研究结

收稿日期: 2005-03-08

作者简介: 刘征(1977-),男,硕士,从事生态工业和可持续发展的相关研究;胡山鹰(1965-),男,博士,教授,从事生态工业及循环经济方面的研究,010-62794513, hxr-dce@tsinghua.edu.cn。

论,不仅对其他化学原料矿产资源产业可起到指导作用,而且对大多数金属矿产资源产业来说也有相当借鉴价值。

1 我国磷资源产业物质流代谢图的建立

建立物质流代谢图是整个物质流分析过程中最基础也是最重要的第一步。在此基础上,可以清晰地了解所研究的对象物质在其整个生命周期的各个阶段所处的状态和相互关系,从而使后续分析和研究更为直观、透彻,也更具说服力。

图 1 是中国磷资源产业 2002 年物质流代谢图,图中每个方框代表磷元素的一种状态(如磷矿石、含磷产品、含磷废水等),每个节点都遵循物质守恒关系(即 $\sum IN = \sum OUT$)。

2 我国磷资源产业物质流分析

在图 1 的基础上,对我国磷资源产业进行物质流分析。

2.1 资源储备

我国磷矿储量居世界第 3 位,探明磷矿资源储量约 131 亿 t,但其中能够满足现行采矿和生产所需指标要求的真正可利用矿产资源量(即基础储量)仅为 40 亿 t(折标矿 21 亿 t),再扣除设计损失量和采矿损失量后的工业储量则仅为 21 亿 t(折标矿 14 亿 t)^[2]。由此可见,我国磷矿资源真正可利用量并不丰富。

我国的磷矿资源还有几个显著的特点。其一,中低品位磷矿比重大,在探明磷矿资源储量中,高品位矿(P_2O_5 质量分数 $> 30\%$)只有约 11 亿 t,占 8%;其余的绝大部分是品位较低的中矿($12\% < P_2O_5$ 质量分数 $< 30\%$)和贫矿(P_2O_5 质量分数 $< 12\%$)。另一特点是分布不均,主要集中在交通、经济相对欠发达的云南、贵州、四川、湖北和湖南五省(五省总标矿储量占全国的 95.2%)^[3]。这些特点对磷矿的开采和利用不利。

2.2 产品加工

2002 年我国磷矿石的表观消费量已达 4 122 万 t(折标矿)。

2002 年在磷矿初级消费阶段,其消费结构为生产磷肥 67.6%(27 Mt),生产饲料级磷酸氢钙 5.2%(2.1 Mt),生产黄磷 16%(6.6 Mt),出口 8.5%(3.5 Mt),其他 2.7%(1.1 Mt)。4 122 万 t 表观消费量中,662 万 t 用于生产黄磷;2 788 万 t 生产磷肥;210 万 t 生产饲料磷酸氢钙;用于其他磷化工产品的约有

110 万 t;还有 352 万 t 优质高品位磷矿石直接出口到国外。

磷矿石的几种主要初级产品在加工过程中均伴随有大量副产物产生。2002 年,国内 72 万 t 黄磷加工过程共副产磷渣 720 万 t(含磷 5 万 t)、磷铁 28.8 万 t(含磷 2.8 万 t)、磷泥 21.6 万 t(含磷 5.4 万 t);磷肥和饲料磷酸氢钙生产过程分别副产磷石膏 1 476 万 t 和 300 万 t。

在次级消费阶段,52.8% 黄磷用于后续热法磷酸生产,63.2% 磷酸进一步生产三聚磷酸钠,最终大部分进入清洁剂投放市场或出口;还有 9 万 t 黄磷用于生产含磷农药;出口 15 万 t;其余 13.9% 黄磷用于多种其他消费用途,如生产赤磷等。产能 72 万 t/a 黄磷产品次级消费结构为热法磷酸 52.8%(38 万 t),其中热法磷酸出口 14.2%(54 万 t),三聚磷酸钠 63.2%(24 万 t),其他产品 22.6%(8.6 万 t);含磷农药 12.5%(8 万 t),黄磷出口 20.8%(15 万 t),其他 13.9%(11 万 t)。

2.3 消费及环境影响

各种含磷消费品在消费以后,大部分磷元素通过各种途径进入环境中,其中残留于农田土壤 499 万 t,残留于自然土壤 206 万 t,直接、间接进入水体环境 113 万 t。磷元素最终去向为农田土壤占 61%(5.4 Mt),自然土壤占 25.2%(2 Mt),水体环境占 13.8%(1.1 Mt)。

水体由于含磷元素过量所造成的富营养化现象目前正得到人们越来越多的关注。有数据表明,2002 年我国通过各种途径进入水体的磷元素约 113 万 t(折 30% 标矿 846 万 t,高于我国全年黄磷生产所需原料矿石总量),其中 11.4% 源于含磷洗涤剂,21.5% 源于农业面源污染,54.6% 由人和禽畜的含磷粪便直接或间接排入水体造成,其余 12.5% 源于工业污染。水体中磷元素的来源有 54.6%(35 万 t)为人畜粪便排放,21.5%(24 万 t)为农业面源污染,12.5%(14 万 t)为工业污染,11.4%(12.7 万 t)为清洁剂排放。

3 对我国磷资源产业相关问题的剖析及解决方法

我国磷资源产业目前存在着许多问题,如采富弃贫、优矿劣用、不合理出口等。由于一般分析和评价方法往往只针对磷资源产业的某一单一环节,忽略了各环节之间的相互关系,无法从整体上得到全面的结论。在建立我国磷资源产业物质流代谢图的

基础上,通过全面、系统的关联分析,可以发现存在于不同环节的某些问题之间的相互关联和影响,从而提出更为科学、有效的解决方法。

3.1 采富弃贫与优矿劣用

我国磷资源产业在开采环节存在的最主要问题是采富弃贫。在地质品位没有提高的情况下,1999年全国商品磷矿平均品位达到30%,比1997年增加7.5个百分点。出于对经济利益的盲目追求,占全国磷矿开采量1/3的小型个体矿山企业在开采过程中对富矿进行掠夺式开采,中低品位矿石被大量丢弃,资源浪费严重。

在产品加工环节,国内部分磷矿加工企业存在任意提高用矿品位,优矿劣用的不合理现象——相当一部分优质磷矿被用于生产普钙及钙镁磷肥等低浓度磷肥。

通过物质流分析可以发现,造成采富弃贫的原因之一是高品质磷矿石局部地区供大于求,矿山企业为生存纷纷提高出矿品位,竞相低价出售。这样一来许多中、小型企业仅从自身短期利益出发选择使用低价的优质磷矿进行生产,反过来又进一步刺激磷矿企业的不合理开采,形成恶性循环。

解决上述问题的方法是深入开展低品位磷矿选矿技术的研究,在技术可行的基础上把选矿成本降下来,同时大力推广低品位磷矿原料利用技术,使不同品位的原料矿石能真正被各类磷矿石加工企业合理地使用。

3.2 产能未充分发挥与不合理的矿石出口

我国磷矿石消费需求增长迅速,但开采量的增长却有限。近年来江西、安徽、山东、广西和江苏等省一些重点磷复肥企业因磷矿石供应不足而纷纷停产、减产。虽然贵州、云南等地新增一批磷肥生产企业,但总体来看我国磷肥需求缺口正在不断加大,每年都要从国外进口相当数量的高浓度磷肥。

另一方面,我国每年开采出的不可再生矿石资源没有全部用于国内需要的磷化工生产,而是将其中的相当数量直接出口。大量磷矿石出口不但挤占铁路运力,而且由于一些矿山企业竞相压低价格,导致近几年我国磷矿石出口价格逐年下跌。反观全球磷矿储量最大的美国,从2002年开始已停止出口磷矿石,转而依靠从国外进口矿石和产品满足国内消费,以增加本国矿产资源的储备。

为了解决我国出口原料矿石却进口高附加值磷肥的不合理现象,限制磷矿资源出口势在必行。目前我国虽已出台相关降低出口退税的财政政策,并

在限制高品质磷矿石大量出口方面取得了一定成效,但力度仍然有限。有关专家指出,我国磷矿石出口虽不能一下子全部禁止,但如果以每年几十万吨的数量逐年递减,可使目前状况尽快得到改观,进一步影响整个磷矿开采、加工领域向更为合理的方向发展。另一方面,国内矿石市场疲软也是导致一些矿山企业选择出口的原因之一。随着近两年国内矿石需求能力回升(我国已出台新的化肥调控政策,对磷肥等行业的产销进行了有效调控),控制磷矿石大量出口现象是可能的。

据计算,如果从2005年起每年减少50万t磷矿石出口,可使我国磷矿工业储量使用年限增加5年左右。另一方面,将每年节省下来的352万t优质磷矿石转投磷肥生产企业,可基本填补其原料需求缺口,使产能得到充分发挥。

3.3 矿产资源短缺与水体环境富营养化

通过物质流分析可以看出,一方面我国磷矿资源真正可利用量并不丰富,按目前表观消费量计算,折标矿14亿t的工业储量仅够使用约30年。另一方面,耗费大量磷矿石资源生产出的含磷产品在消费后,相当一部分磷元素随洗涤剂废水、农业面源污染和人畜粪便进入水体环境,造成了日益严重的富营养化问题。

按照著名的循环经济3R原则即减量化、回收再利用和再资源化,如果能尽量减少由于使用磷肥、洗涤剂和含磷农药而排向环境的磷,同时将人畜粪便和水体中的磷元素加以回收利用,则既可以减少磷矿资源的消耗量,也可降低每年进入水体环境的磷元素总量,缓解日益严重的水体富营养化状况。据此笔者提出以下5种技术手段。

(1) 采用智能缓释化肥,提高肥料使用效率

我国磷肥平均利用效率约为20%,其所含大部分磷最终没有被农作物有效吸收,而是残留在土壤或随雨水流入水体环境。现有技术生产的智能缓释化肥可将磷肥平均利用效率增加至50%。假设我国年磷肥施用量(按1035万t计)的50%采用智能缓释化肥,每年可减少磷肥消费310万t,相应减少磷矿石消耗750万t(折标矿)。同时,随有效吸收率的提高,每年最终排放到水体的磷元素总量将减少约5万t。

(2) 减少含磷农药施用量

与磷肥的利用情况相似,大量喷洒于农作物表面的含磷农药基本上没有被利用,最终残留在作物表面或被雨水带入水体。含磷农药不仅对水体磷元

素过量有直接影响,而且残留在农产品表面的农药对人们身体健康构成了潜在威胁。按我国含磷农药施用现状,如2/3用无磷农药替代,每年可节省磷矿石55万t(折标矿),同时使进入水体的磷元素量相应减少。

(3) 采用无磷洗涤剂替代现有含磷洗涤剂

我国各类普通洗衣粉配方中大多含有17%左右的三聚磷酸钠,清洗后的含磷洗涤废水随生活污水直接或间接排入湖泊、河流等地表水中。假设目前含磷洗涤剂总量的50%用无磷洗涤剂替代,每年可节省磷矿石约58万t,同时使进入水体的磷元素量减少5.7%。

(4) 利用人畜粪便生产有机肥料

多数单胃动物体内没有可消化食物和饲料中大量以肌醇六磷酸形式存在的磷元素的酶,因此排出的粪便中含磷较多。如能将大量人畜粪便集中回收,开发出将这类生物废弃物转变为颗粒肥料的有效技术,则既可替代相当一部分磷肥,减少磷矿石原料需求,又可大大缓解水体富营养化问题——集中回收50%的人畜粪便可生产几十万吨有机肥料,并使水体中磷元素年排放总量降低1/4。

(5) 回收污水中的磷

利用先进技术实现在末端污水中回收磷将是一条有效、可行的阻止磷大量流失的途径。实验显示,从污水中回收的鸟粪石(磷酸铵镁)中,磷含量折算 P_2O_5 后为52%,比世界上最富的磷矿还高出6个百分点。目前瑞典已制定国策,希望从污水中回收75%的磷用于再循环。欧盟也出台法律文件,规定到2005年成员国磷工业生产原料必须至少有50%为回收磷。

3.4 资源利用不充分与磷资源流失严重

图1中显示,各种磷矿石加工过程会产生大量副产物和“废物”,单位磷资源的利用率不高。例如2002年磷肥和饲料磷酸氢钙生产过程中分别副产磷石膏约1500万t和300万t。我国每年得到利用的磷石膏只占总量的20%,大量堆积的磷石膏不仅占用土地,其中的有害化学物质还会通过雨水淋溶污染地表水和地下水,造成空气中粉尘污染,对周边环境状况影响巨大。黄磷生产同样产生大量“废物”——磷渣、尾气、磷泥、磷铁。现在除磷泥被较好地利用外,其余副产物利用率均很低,每年利用磷渣仅占全部产渣量的10%,尾气大量以“火炬”方式燃烧放空。

图1中,大量进入末端水体环境的磷元素占到

全部消费量的20%,这部分磷最终将沉积在深海沉积层中,需经上千万甚至亿万年的地质活动后才有可能被重新提升到陆地上来,只有很少部分会通过鱼类或海鸟被直接带回陆地。因此和水、碳、氮等物质或元素相比,磷在自然界中的循环路径完全不同,它的消耗将造成严重的资源流失。必须尽量提高单位磷矿资源的利用率,使开采出的每吨磷矿资源得到最为合理的利用。

目前在我国正大力提倡生态工业化的可持续发展理念,即将一种生产过程副产的废物作为另一生产过程的原料加以利用,从而既提高了单位资源的原料利用率,也降低了废弃物对环境所造成的影响。具体到磷资源产业的几类副产物,磷石膏可通过生产水泥缓凝剂、石膏建材、制硫酸联产水泥等方式加以利用;黄磷炉渣可生产硅钙肥、水泥、微晶玻璃、微细粉体掺和料等产品;磷铁在冶金工业中用途广泛,加工成纳米级磷铁粉后应用更广。

假设磷石膏、磷渣、磷铁等副产物都能得到充分利用,我国单位磷矿石的原子利用率(原子利用率=进入产品的所有元素质量总和/原料总量)将从目前的不到50%提高到90%以上。

我国磷资源产业目前存在的问题是相互关联的,这些相互关联的问题和提出的解决策略总结于表1。

表1 关联问题及解决策略

关联问题	解决策略
采富弃贫与优矿劣用	深入开展低品位磷矿选矿技术的研究,大力推广低品位磷矿原料利用技术
产能未充分发挥与不合理的矿石出口	限制磷矿资源出口
资源短缺与水体环境富营养化	采用智能缓释化肥,提高肥料使用效率;减少含磷农药施用量;采用无磷洗涤剂替代现有含磷洗涤剂;利用人畜粪便生产有机肥料;回收污水中的磷
资源利用不充分与磷资源流失严重	运用生态工业的相关理论和技术将各类副产物进行资源化利用,提高单位磷矿资源的利用率

4 结论

运用物质流方法对我国磷资源产业的整个生命周期进行定量描述和分析,考察磷资源的利用和环

(下转第7页)

域很广,概括起来主要有含磷药物、磷酸盐食品添加剂、磷酸盐饲料添加剂、磷系水处理剂、磷系阻燃剂、磷酸酯类表面活性剂、磷系抗氧化剂、磷系农用化学品、磷系催化剂、磷系油品添加剂、含磷萃取剂、磷盐离子液体、磷系新型功能材料等^[4]。

2 精细无机磷酸盐

根据磷的含氧酸组成和结构,磷的含氧酸及其盐可分为P(V)、P(III)和P(I)等3种类型,其中P(V)含氧酸及其盐是工业生产品种最多、应用最广的一类磷酸盐,除了磷酸盐肥料外,许多正磷酸盐、聚磷酸和取代磷酸盐都是精细磷化工的重要品种。人们对P(III)和P(I)含氧酸及其盐的研究相对较少一些,但是随着合成材料和高新技术的快速发展,P(III)和P(I)含氧酸盐的许多品种将会大有用途^[5]。

2.1 P(V)含氧酸及其盐

(1) 磷酸及其盐

高纯 H_3PO_4 用于燃料电池,以及医药和食品添加剂; $CaHPO_4$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 等是良好的饲料添加剂; $Mg(H_2PO_4)_2$ 、 $MgNH_4PO_4$ 等可作为木材、纤维类阻燃剂; $Zn_3(PO_4)_2$ 、 $Co_3(PO_4)_2$ 、 $Ni_3(PO_4)_2$ 等均是很好的颜料; $Cu_3(PO_4)_2$ 、 Li_3PO_4 、 $BiPO_4$ 、 $FePO_4$ 等可用作医用药物。

(2) 聚磷酸及其盐

$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 用作石油化工催化剂; $(NaPO_3)_6$ 广泛用作水处理剂; $(NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 为优良的无机阻燃剂; $(NaPO_3)_3$ 用于改性淀粉的生产; $K_4P_2O_7$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 为优良的洗涤助剂; $Na_8Fe_4(P_2O_7)_5$ 为食品营养强化剂。

(3) 复合和取代磷酸盐

(上接第5页)

境影响状况,在此基础上进一步对目前存在的相关问题及其相互关联进行剖析,得到以下结论。

(1) 我国磷矿资源真正可利用量并不丰富。

(2) 中低品位磷矿比重大、资源分布不均等特点给我国磷矿的开采和利用带来了不利。

(3) 我国磷矿石的表观消费量大,几种主要初级产品加工过程均伴随有大量副产物产生。

(4) 各种含磷消费品在消费以后,大部分磷元素通过各种途径进入环境中,造成严重污染。

$Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O$ 为优良的洗涤消毒剂; $H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$ 作为饲料添加剂; Na_2PO_3F 用于含氟牙膏; $LiPF_6$ 为电子化学品。

2.2 P(III)含氧酸及其盐

H_3PO_3 用作聚合物稳定剂,以及医药、农药和水处理剂的生产; $ZnHPO_3$ 用于医药生产; KH_2PO_3 用于农药杀菌剂和杀虫剂的中间体; $(NH_4)_2HPO_3 \cdot H_2O$ 用作还原剂、增塑剂; $CaHPO_3$ 、 $Al_2(HPO_3)_3$ 等用作防锈颜料。

2.3 P(I)含氧酸及其盐

NaH_2PO_2 用于塑料化学镀的还原剂,食品保鲜剂; $Ca(H_2PO_2)_2$ 、 $Mn(H_2PO_4)_2$ 等用于药物; $Zn(H_2PO_2)_2$ 用作防腐剂; $NH_4H_2PO_2$ 、 $Mg(H_2PO_2)_2$ 等为良好的阻燃剂。

3 精细有机磷化工

3.1 含磷药物

在精细磷化工中,含磷药物的开发是人们研究的热门课题。许多含磷化合物在抗菌抗病毒、消炎镇痛、抗肿瘤以及预防心血管类疾病等方面具有重要的应用^[6-7]。表1列举了一些含磷药物的重要品种。

艾滋病(AIDS)是严重危害人类健康的传染病之一。据世界卫生组织(WHO)2002年底的最新统计,全球范围内的艾滋病毒(HIV)携带者和艾滋病患者的总数达到4200万人;仅在2002年新感染艾滋病毒的人数就有500万人,其中95%来自发展中国家,死于艾滋病的人数为310万人。卫生部最新公布的数据表明,我国有近100万人感染了艾滋病毒^[8]。因此,加强抗艾滋病毒药物的研究开发,对于艾滋病的预防和治疗具有极为重要的意义。实验表明,磷

(5) 我国磷资源产业目前存在的一些问题是相互关联的,从系统和整体的角度出发,在认清各问题间相互关系的基础上,可以找到合理、有效的解决方法。

参考文献

- [1] 徐明,张天柱.[J].清华大学学报(自然科学版),2004,44(9):1166.
- [2] 袁信.[J].化工矿物与加工,2002,9:39.
- [3] 许秀成.[J].云南化工,2003,3(3):7. ■