

我国黄磷深加工发展方向的探讨

贡长生

(武汉化工学院化工与制药学院,湖北 武汉 430073)

摘要:根据我国黄磷工业快速发展的实际情况,研究和探讨了黄磷深加工产品的发展方向。重点论述了黄磷深加工和精细化的发展方向,介绍了黄磷直接催化合成亚磷酸和有机磷化合物的最新研究进展。在分析国内黄磷深加工发展趋势的基础上,对我国黄磷深加工的发展问题提出了建议。

关键词:黄磷;深加工;精细磷酸盐;有机磷化合物

中图分类号:TQ126.31

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2006)05-0001-06

Exploration of development trend of fine-process of yellow phosphorus in China

GONG Chang-sheng

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

Abstract: Based on current situation of the yellow phosphorus industry in China, the exploration of development trend of yellow phosphorus fine-process is significant. In this paper, the direction of yellow phosphorus fine-process such as fine phosphate, fine organophosphorus chemicals (e. g. phosphor-containing flame retardants, phosphate ester surfactants, organophosphorus pesticides), etc., was discussed in detail. Progress in synthesis of phosphorous acid and organophosphorus compound by the green catalytic technology was introduced. Based on analyses of the development trend of yellow phosphorus at home, some suggestions about accelerating development of China's phosphochemical industry were also proposed.

Key words: yellow phosphorus; fine-process; fine phosphate; organophosphorus compound

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产品的重要基础原料。我国已成为世界黄磷生产、消费和出口大国,研究我国黄磷工业生产现状,探讨黄磷深加工产品的发展方向,实现磷资源的增值开发,将资源优势转化为实实在在的经济优势,促进我国磷化学工业健康快速可持续发展,具有极其重要的意义。

1 我国黄磷工业发展概况

世界黄磷生产主要集中在美国、俄罗斯、哈萨克斯坦、西欧和中国等。20世纪80年代以来,一些工业发达国家由于资源、能源和环保政策的调整,纷纷关闭或减少黄磷生产装置,陆续将一些初级和中间产品的生产转向包括我国在内的发展中国家和地区,专心致力于发展高科技、高附加值的精细磷化工产品。这种调整有利于扩大我国磷化工发展的空间,促进我国黄磷生产能力的提高。例如,1985年我国黄磷生产能力约10万t/a,2001年增加到80万t/a,占世界产能的57%。目前,我国黄磷生产企业达100多家,生产能力超过130万t/a,约占世界产能

的70%以上,成为世界最大黄磷生产国和出口国。

应该说,我国黄磷工业抢抓机遇,近10年来加快发展,坚持机制创新和技术进步,热法加工制磷技术总体上达到了国际先进水平。例如,国产电炉运行的情况、黄磷生产的质量、电能和物料消耗等指标均优于国外运行的装置,对国产磷矿适应性也好,一些企业利用当地含硅较高的中低品位磷矿生产黄磷,取得了较好的业绩。而且黄磷生产的副产物的综合利用也大有进步。经过资源整合和结构调整,产业布局更趋合理,黄磷生产向资源产地聚集,主要集中在磷矿资源丰富的云南、贵州、四川、湖北等省。截至2004年底,云南黄磷生产能力达到54万t/a,贵州达31万t/a,四川和湖北各20万t/a,这4省黄磷生产能力占全国的90%以上。各地充分发挥矿化结合、磷电结合的优势,逐步形成集团化、专业化、经济规模化的良好发展态势,并且向与后加工结合的综合性企业方向发展。

与发达国家相比,我国黄磷工业生产规模偏小,企业过于分散,原材料消耗高,污染较重。例如,在100多家黄磷生产企业中,生产规模在3万t/a以上

的只有云南马龙产业集团股份有限公司、贵州天和磷业股份有限公司、四川川投电冶有限公司、湖北兴发化工集团股份有限公司等少数几家,其余均在 3 万 t/a 以下。尤其是黄磷品种单一,产品结构不合理,对黄磷深加工研究开发滞后,黄磷下游深加工精细产品较少,黄磷企业应变能力不强,经济效益较差^[1]。

2 黄磷的深加工和精细化

2.1 热法磷酸和精细磷酸盐

黄磷深加工的一个重要应用是热法磷酸和精细磷酸盐。由黄磷制备的热法磷酸经过适当的净化,可制得高纯磷酸。高纯磷酸大量用作食品添加剂、医药和燃料电池电解质材料。将磷酸进行加热脱水缩合或与磷酐相互作用,则形成聚磷酸($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$),后者用作石油化工催化剂。

在精细磷酸盐(包括聚磷酸盐)中,磷酸钠盐、钾盐、钙盐等均是广泛应用的精细磷化工产品。例如, $CaHPO_4$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 等是良好的饲料添加剂; $K_4P_2O_7$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 为优良的洗涤助剂; $(NaPO_3)_6$ 广泛用作水处理剂; $(NaPO_3)_3$ 用于改性淀粉的生产。微量元素磷酸盐也已引起人们的极大关注,例如, $Na_8Fe_4(P_2O_7)_5$ 为食品营养强化剂; $Cu_3(PO_4)_2$ 、 Li_3PO_4 、 $BiPO_4$ 、 $FePO_4$ 等可用作医用药物。

应该指出,磷酸盐材料作为一类新型功能材料,例如生物医用材料、电学材料、光学材料等,具有广阔的发展前景^[2]。

2.2 次亚磷酸及其盐

黄磷在一定条件下和碱反应,可以制得次磷酸及其盐。例如 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。

将黄磷进行催化氧化,或将三氯化磷水解,可以制得亚磷酸,进而制得各种亚磷酸盐。例如 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。

还应该指出,目前人们对次亚磷酸及其盐的研究相对较少,但是随着高新技术的发展和合成材料的广泛应用,次亚磷酸及其盐必将大有用途。

2.3 精细有机磷化工

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、磷酰胺、氯磷酸酯、硫代磷酸酯等,被广泛用作水处理剂、抗氧化剂、增塑剂、阻燃剂、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发展前途的研究开发领域,更是黄磷深加工的重要发展方向^[3]。

2.3.1 磷系阻燃剂

阻燃剂是能使合成和天然高分子材料不易着火燃烧和减慢着火燃烧速度的一种助剂。目前全球阻燃剂化学品年销售额超过 60 亿美元,每年以 6% ~ 8% 的速率增长。到 2007 年,全球阻燃剂消费量将达到 145 万 ~ 155 万 t,其中北美、西欧、日本是阻燃剂最大的消费地区,分别占消费市场的 30%、33% 和 18%^[4]。我国目前生产阻燃剂的企业达 150 多家,阻燃剂品种有 120 多种,总生产能力约为 15 万 t/a,主要为卤系阻燃剂。随着全球绿色产业和技术的迅速兴起,阻燃剂和阻燃材料技术的绿色化是当今阻燃材料技术发展的必然趋势,要求阻燃剂具有高效、低毒或无毒、低烟及合理的性价比,对材料的机械性能和使用性能影响小。磷系阻燃剂及其复合系列具有优良的阻燃性能,又不环境污染,必将成为阻燃剂发展的主流。

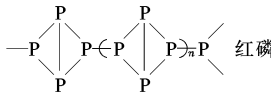
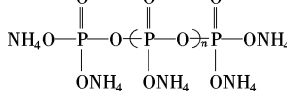
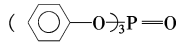
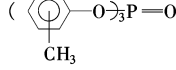
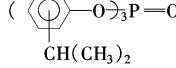
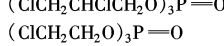
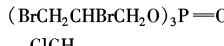
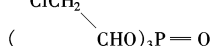
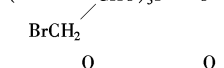
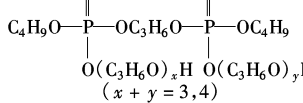
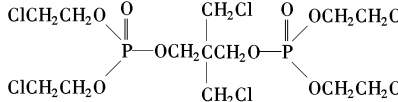
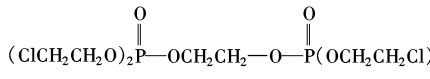
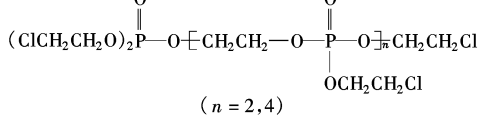
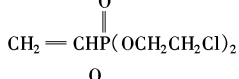
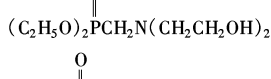
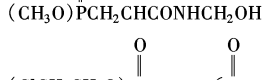
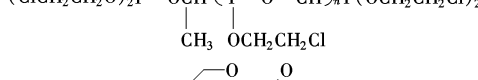
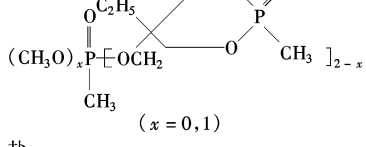
在磷系阻燃剂中,无机磷阻燃剂的主要品种有红磷、磷酸铵盐和聚磷酸铵(APP);有机磷阻燃剂包括磷酸酯、亚磷酸酯、磷酰胺和盐等系列,其典型品种有磷酸三异丙苯酯(TIPP)、磷酸二苯一辛酯(DPOP)和甲基磷酸二甲酯(DMMP)等。表 1 列出了磷系阻燃剂的主要品种^[5]。在磷系阻燃剂中最有发展前途的是磷-氮系阻燃剂、高分子质量的磷酸酯类阻燃剂和复合型磷系阻燃剂^[5-6]。

例如,聚合型有机磷系阻燃剂已成为研究开发的热点,相继出现了一系列安全、高效、相容性好、稳定性高的大分子质量或聚合型有机磷系阻燃剂^[7]。美国 Great Lake 公司生产的 CN-1197 系季戊四醇基磷酸酯阻燃剂,可用于环氧树脂和不饱和聚酯树脂等高分子材料的阻燃。美国 Supresta 公司开发的阻燃剂 Fyrol PNX 系低聚合磷酸酯,含磷量高达 19%,挥发性低,安全性好,是聚氨酯类合成材料的良好阻燃剂,已在美国、西欧和亚洲国家登记注册^[8]。

2.3.2 磷酸酯类表面活性剂

磷酸酯类表面活性剂是一类性能优良、应用广泛的精细化学品,其主要品种有烷基(或芳基)磷酸

表1 磷系阻燃剂的主要品种

品种结构	含量/%	商品名称	生产公司
无机磷			
		Exolit 505	Hoechst
	P31	Phoschek P/30	Monsanto
磷酸酯类			
	P10	Reomol TPP	Ciba-Geigy
	P8	Flexol TCP	Union arbide
	P7.6 ~ 8.0	Reofos 95	Ciba-Geigy
	P7, Cl49	Fyrol FR-2	Stauffer
	P10.8, Cl36.7	Disflamoll TCA	Bayer
	P4, Br69	Firemaster T23P	Michigan
	P5, Cl18, Br42	FG-100	Teijin Chem(日)
	P11.3	Vircol 82	Mobil
	P10, Cl36	Phosgard 2XC-20	Monsanto
	P13, Cl31	Thermolin 101	Olin
	P14, Cl26	Fyrol 99	Stauffer
	P13, Cl26	Fyrol Bis-Beta	Stauffer
	P12.6, N5	Fyrol 6	Stauffer
	P15, N7	Pyrovater CP	Ciba-Geigy
	P15, Cl27	Phosgard C-22-R	Monsanto
	P21	Antiblaze 19	Mobil
■ 盐			
	P16	THPC	Hooker
	P11, N15, Br28	Cyagard RF-1	Cyanamide
	P10, N17, Br25	Cyagard RF-272	Cyanamide

酯、脂肪醇(或烷基酚)聚氧乙烯醚磷酸酯、烷基醇酰胺磷酸酯、咪唑啉类磷酸酯、高分子聚磷酸酯以及硅氧烷系磷酸酯等。表 2 列出了一些常用的磷酸酯类表面活性剂及其生产厂商^[9]。

表 2 磷酸酯类表面活性剂

	生产厂商
磷酸丁酯	DUP
磷酸己酯	ICI、SFS
磷酸(2-乙基)己酯	CHP、DSC、GAF、WTC
磷酸辛酯	DUP、DSC、HNK、WTC
磷酸癸酯	DUP
磷酸辛癸酯	DUP
磷酸(9-辛基)癸酯	DSC
混合烷基磷酸酯	AMH、CTL、DUP、SFS
聚磷酸己酯	DEX
聚磷酸辛酯	DEX、SNW
其他醇类磷酸酯和聚磷酸酯	CHP、EFH、HRT、RCD
混合脂肪酸单甘油磷酸酯	QCP、WTC
丁醇聚氧乙烯醚磷酸酯	GAF
2-乙基己醇聚氧乙烯醚磷酸酯	DSC、PHC
十二烷醇聚氧乙烯醚磷酸酯	GAF
三癸醇聚氧乙烯醚磷酸酯	GAF、MIL、SNW、WTC
9-辛基癸醇聚氧乙烯醚磷酸酯	GAF
混合线性脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯	AMH、CHP、CRT、CTL、EMR、HNK、HRT、MIL、MOA、QCC、TCC、WTC
多羟醇聚氧乙烯醚磷酸酯	DEX、GAF、HDG、HNK
芳烃聚氧乙烯醚磷酸酯	DSC、EMR、GAF、MOA、RH、WTC
辛基酚聚氧乙烯醚磷酸酯	OXR、RH
壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯	CRT、CTL、DEX、DSC、GAF、HNK、HRT、MOA、PHC、QCC、TCC、WTC、WVA
十二烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯	GAF
双壬基酚聚氧乙烯醚磷酸酯	GAF、MOA、PHC、WTC

磷酸酯的合成方法很多,主要有 3 种:以五氧化二磷为磷酸化剂合成磷酸酯;以三氯氧磷为磷酸化剂合成磷酸酯;以磷酸、聚磷酸为磷酸化剂合成磷酸酯。其中前 2 种方法是工业上合成磷酸酯的重要方法。

磷酸酯类表面活性剂具有优良的抗静电性、润湿性、洗净性、增溶性、乳化性、分散性、润滑性、缓蚀防锈等特性,其生物降解性好,毒性和刺激性比一般表面活性剂低,尤其是热稳定性、耐碱和耐电解质、抗静电等性能均优于一般阴离子表面活性剂。因而广泛用于洗涤助剂、日用化学品、纺织印染助剂、皮革加工助剂、造纸化学品、矿物浮选助剂、油品添加剂以及材料加工等方面。

2.3.3 有机磷农药

有机磷农药是一类重要的农用精细化学品,我国黄磷消费结构中药 10% 用于有机磷农药的生产。有机磷农药作为农药的主要品种,因其价格低廉,药效显著而成为当今应用最广泛的一类农药,对于确保农业增产增收具有重要的意义。据统计,迄今有机磷农药的品种已超过 300 种^[10-11],其应用几乎遍及农药的所有领域。在目前全世界农药销售额前 10 位的农药品种中,有机磷农药占 3 种,其中草甘膦以 47 亿美元的年销售额高居榜首。

有机磷农药品种多,化学结构变化多样,广谱高效,适用范围广,生产技术相对简单;而且易于降解,分解后为氨、磷酸、硫醇类小分子,只要正确使用,一般不会造成环境污染。近年来,虽然开发了许多不同类型的其他农药,但有机磷农药由于价格便宜和使用习惯等因素,仍将占有很大的市场。因此,世界上一些大农药公司,如巴斯夫(BASF)、壳牌(Shell)、道化学(Dow Chemical)公司等传统的有机磷杀虫剂生产公司仍在积极开发新的有机磷杀虫剂、除草剂^[12-13]。

21 世纪是绿色的世纪,绿色产业革命在全球迅速崛起,高效低毒的绿色化学农药是农药工业的发展趋势,能和环境和谐相容且高效低毒的有机磷农药将是农药工业可持续发展的必然选择。因此,应及时调整农药品种的结构,大力开发高效低毒的有机磷农药,搞好有机磷农药的升级换代,如甲基 ■ 唑磷、吡唑硫磷、甘氨硫磷、甲基吡唑磷、乙嘧硫磷、啉唑硫磷、丁基啉唑磷等均为安全低毒的有机磷杀虫剂^[10-11];双丙氨酰磷和草铵膦等为非选择性高效除草剂。同时,近年来手性有机磷农药的研究开发也极为活跃。

2.4 高纯黄磷和赤磷的制备与应用

将黄磷精制处理制备高纯黄磷或赤磷,大量用于电子化学品、半导体材料、医药工业以及军工等领域,也是黄磷深加工应用的一个重要方面。

3 黄磷绿色催化合成技术

催化是使许多化学反应实现工业应用的关键。绿色催化不仅可以极大地提高化学反应的选择性和目标产物的产率,而且能从根本上抑制副反应的发生,减少或消除副产物的生成,最大限度地利用各种资源,因此黄磷绿色催化合成技术是人们研究的热点领域,一些有应用前景的研究成果已初见端倪。

3.1 黄磷催化合成亚磷酸

亚磷酸大量用于有机合成,是合成医药、农药、

工业水处理剂以及聚合物稳定剂的中间体原料;亚磷酸也大量用于亚磷酸盐的制备,其应用极为广泛。目前生产亚磷酸的方法主要有:

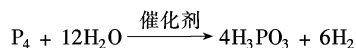
(1)三氯化磷水解法(即利用三氯化磷水解制取亚磷酸)。三氯化磷水解法是工业上生产亚磷酸的主要方法,该法技术成熟,工艺操作相对比较简单。但是三氯化磷原料的制备和预处理比较麻烦,氯气的使用容易造成环境污染,盐酸的脱除和后处理也是一个麻烦的问题。

(2)亚磷酸盐法。利用黄磷-石灰乳法生产次磷酸钠时的副产物亚磷酸钙,通过硫酸酸解生产亚磷酸。该法生产技术简单,投资比较节省,利用了次磷酸盐生产的副产物。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,才能保证原料的供应。

(3)三氧化二磷水合法。利用黄磷和适量空气在700℃以上进行连续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,但是连续气相氧化的控制比较困难,除了生成 P_4O_6 外,也生成 P_4O_7 、 P_4O_8 、 P_4O_9 、 P_4O_{10} 等氧化物。

上述3种亚磷酸生产方法各有特点,各有利弊。如何应用绿色化学原理,革新生产工艺,降低能耗,简化工艺操作,从根本上减少或消除有害废弃物的生成,有效制备高质量的亚磷酸,是绿色精细磷化工所追求的目标。

采用黄磷直接氧化制备亚磷酸,是亚磷酸生产的新的绿色合成方法,其关键是氧化剂和氧化条件的选择。J. I. Heise等^[14]提出在温度 $< 200^\circ\text{C}$ 、压力 $< 2\text{ MPa}$ 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1。

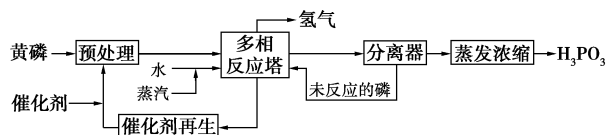


图1 亚磷酸合成工艺流程

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

3.2 黄磷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,

是现代精细化工最重要的组成部分,其结构的多样性和应用的广泛性完全可以和有机碳化合物相媲美,其应用领域广,附加值高。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。该法工艺技术成熟,反应条件比较温和,但是 PCl_3 、 $POCl_3$ 挥发性强,毒性较大,而且副产HCl的处理及其对设备的腐蚀给工业生产带来一定的困难。

近来,Florence有机金属化学研究所M. Peruzzini博士^[15]提出了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。

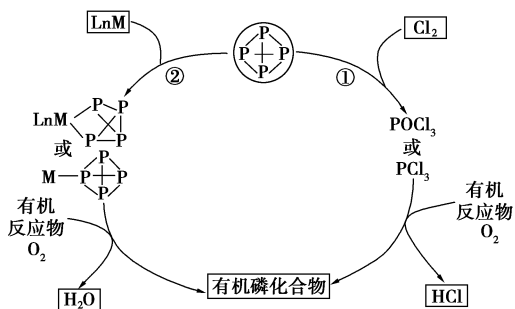


图2 黄磷催化合成方法和传统合成方法的比较

目前,已合成出各种类型的磷配体络合物^[15-16],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,人们已经制得了三烷基磷酸酯 $[PO(OR)_3]$ 、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 $[P(OR)_3]$ 。由于催化剂和醇类性质的不同,以及反应条件的影响, $PO(OR)_3$ 和 $P(O)H(OR)_2$ 是磷酰化过程的主要产物,而 $P(OR)_3$ 和 $P(O)(OH)(OR)_2$ 则为次要产物。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,从经济角度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已显示出广阔的发展前景。

4 国内黄磷深加工的发展趋势和建议

4.1 国内黄磷深加工的发展趋势

我国黄磷消费除了一小部分直接出口外,主要用于生产热法磷酸、三氯化磷、五硫化二磷、五氧化

二磷以及次磷酸盐和赤磷等。

黄磷目前主要加工成热法磷酸,进而加工成各种工业磷酸盐,年消费量近 40 万 t,占黄磷总消费量的 60%左右,其中三聚磷酸钠又是热法磷酸的主要用户。三聚磷酸钠是我国近年来发展最快的磷酸盐产品,其产量和出口量居全球首位。目前的关键问题是要加强专用化的研究开发,生产多规格系列产品,开发新的应用领域;同时,应不断革新工艺,降低生产成本。近年来工业上直接用酸量的增加,特别是食品行业的快速发展,刺激了食品级磷酸量的快速增长。由于湿法磷酸精制技术的进步,精制湿法磷酸在很多应用领域可取代热法磷酸。受湿法磷酸竞争的影响,预计今后热法磷酸消费量将保持相对稳定的平衡状态。

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,年消费量超过 10 万 t,约占总消费量的 20%。由于水处理剂、抗氧剂、增塑剂、阻燃剂、表面活性剂、纺织印染助剂、皮革加工助剂和有机磷农药等市场需求的增长,预计今后对三氯化磷等的需求量将以年均 10%以上的速率增长。

黄磷用于次磷酸钠、五氧化二磷和赤磷等,年消费量约 5 万 t,占总消费量的 10%左右。随着合成材料消费量的快速增长,次磷酸钠和赤磷等的应用领域不断扩大,预计今后这方面的需求量将保持一个较高的增长速率。

4.2 建议

黄磷深加工发展的关键是精细化和专用化,应大力发展高技术含量、高市场需求、高附加值的精细磷化工产品和专用磷化学制品;应建立新的发展理念,推进机制创新,优化产业结构;在做大做强黄磷—磷酸—精细磷酸盐产业链的同时,应大力发展黄磷—磷化物(包括三氯化磷、三氯氧磷、五氧化二磷、五硫化二磷等)—亚磷酸酯、磷酸酯等有机磷化工产业链;适当控制黄磷的生产,积极发展中间产品,大力发展下游产品;坚持无机磷化工和有机磷化工的结合与统一,拓展产业链,实现横向多品种的耦合共生和纵向产业链的延伸,发展多品种、多功能、多规格的系列化产品。

要搞好黄磷的深加工,必须加强创新研究和技术开发。以技术创新为动力,大力推进磷化工行业的科技进步,是我国磷化工健康快速发展之必然。例如,发展中低品位磷矿制黄磷技术,开发黄磷的精制和深加工技术、黄磷的绿色催化合成技术、黄磷尾气和磷渣的综合利用技术等,以技术谋发展,以创新

促进步。

黄磷是一种资源型、高能耗的产品,对资源的依赖程度高,而磷矿资源是一种不可再生的宝贵资源。在黄磷生产过程中,搞好黄磷尾气、磷铁和黄磷炉渣的综合利用,既是发展循环经济的需要,也是建立生态磷化工所必须。利用黄磷尾气可生产甲醇、甲酸、草酸等;利用黄磷炉渣可生产建筑材料、微晶玻璃、保温材料等。对黄磷的这些应用,国内科研院所已进行了大量的研究开发,应抓紧产业化。

总之,坚持科学发展观,以循环经济的发展理念和环境友好的发展原则,合理开发利用和节约磷矿资源,加强资源整合,优化资源配置,实施高起点、高技术、高规格的发展战略,搞好“磷电结合”和“矿化结合”,走新型工业化的发展道路。

参考文献

- [1] 匡国明.我国黄磷工业现状和可持续发展方向[J].磷肥与复肥,2005,20(2):45-47.
- [2] 贡长生,张克立.新型功能材料[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] 贡长生.我国精细磷化工的发展和对策[J].现代化工,2005,25(6):6-13.
- [4] 夏俊,王良芥,罗和安.阻燃剂的发展现状和开发动向[J].应用化工,2005,34(1):1-4.
- [5] 贡长生.精细磷化工的现状和发展[J].现代化工,2000,20(9):11-17.
- [6] Walz R. New developments in phosphorus flame retardants[J]. Speciality Chemicals Magazine,2002,22(8):23-25.
- [7] 汪朝阳,赵耀明.聚磷酸酯阻燃剂研究进展[J].塑料,2003,32(3):1-5.
- [8] Blundell C, Wuestenenk J. New developments in phosphorus flame retardants[J]. Speciality Chemicals Magazine,2005,25(7):40-41.
- [9] Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology[M]. Third Edition. Vol.22, New York: John Wiley & Sons, Inc. 1983.
- [10] 贺红武,刘钊杰.有机磷农药的发展趋势与低毒有机磷杀虫剂的开发利用(上)[J].世界农药,2001,23(3):1-5.
- [11] 贺红武,刘钊杰.有机磷农药的发展趋势与低毒有机磷杀虫剂的开发利用(下)[J].世界农药,2001,23(4):26-31.
- [12] 张一宾,钱旭红.韩国的农药研究开发特点及对我国农药开发的启示[J].农药,1999,38(11):5-7.
- [13] 李筱芳,冯亚青.二烷基硫代磷酰氯在农药研制开发中的应用[J].化学推进剂与高分子材料,2002(4):22-25.
- [14] Heise J I. Process and apparatus for preparation of phosphorus oxyacids from elemental phosphorus: WO,43612[P]. 1999.
- [15] Peruzzini M. White phosphorus and green chemistry: Towards an eco-efficiently catalysed oxidative phosphorylation[J]. Speciality Chemicals Magazine,2003,23(1):32-35.
- [16] Ehses M, Romerosa A, Peruzzini M. Metal-mediated degradation and reaggregation of white phosphorus[J]. Top Curr Chem, 2002, 220: 107-140. ■