

黄磷产业的一种多产品共生模式

梁日忠¹ 胡山鹰¹ 沈静珠¹ 陈定江¹ 常小幸² 武 鸣²

(1. 清华大学化学工程系生态工业研究中心, 北京 100084;

2. 贵阳国华天成磷业有限公司, 贵州 贵阳 550018)

摘要: 依据生态工业、化学工程、系统科学的基本原理与方法, 对黄磷生产废弃物的资源化过程开展了研究, 应用系统集成思想, 遵循循环经济的理念, 综合经济、环境、技术、市场等因素, 将黄磷、微晶玻璃、硅灰石、微细粉体掺合料和玄武岩连续纤维生产工艺有机地综合在一个共生系统中, 集成化工、建材和冶金三大领域的先进技术和工艺, 提出了跨越多个行业、多产品的、完全利用黄磷生产中废弃的“渣、气、热”的多产品共生方案。文中重点对多产品共生方案中的产品进行了工艺技术分析, 提出了方案的实施计划, 并分析了该方案的经济、生态环境和社会效益。

关键词: 多产品共生方案; 黄磷; 黄磷渣; 关键技术

中图分类号: TQ028.8; X13

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2004)07-0004-05

A multi-product symbiosis scheme of yellow phosphorus industry

LIANG Ri-zhong¹, HU Shan-ying¹, SHEN Jing-zhu¹, CHEN Ding-jiang¹,

CHANG Xiao-xing², WU Ming²

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Guiyang Guohua Tiancheng Phosphorus Chemical Industry Co., Ltd., Guiyang 550018, China)

Abstract: In the light of the fundamental principle and methods of industrial ecology, chemical engineering and systematic science, a recycling process of molten yellow phosphorus slag and other exhaust is studied and production technologies for yellow phosphorus, ceramic glass, wollastonite, superfine powder blends and silicon nitride continuous fibers are integrated and an operable multi-product symbiosis scheme is mapped out in view of environment, economy, technology, and market to utilize entirely slag, exhaust gas and heat left from the production of yellow phosphorus. The key technology of each product and implement plan of scheme is demonstrated. Economic, ecological and social benefits of the multi-product symbiosis scheme is analyzed at last.

Key words: multi-product symbiosis scheme; yellow phosphorus; yellow phosphorus slag; key technology

资源利用率低、产品结构单一、附加值低、环境压力大、技术含量低等问题严重制约了资源型产业的进一步发展。如何提高资源利用率, 实现资源型产业的生态化转型, 发展可持续发展的资源型产业, 是一个重要而现实的问题。近年来, 我国在开展循环经济、生态工业理论和方法研究的同时, 也加强了循环经济建设规划和生态工业园区建设的实践^[1-2]。在企业层面上如何按照循环经济理念推进工业循环体系的建立是循环经济建设的一个重要层面。资源型企业实现由传统的资源型产业向循环经济型的转变, 降低资源消耗、摆脱资源制约, 对其他产业的转型与发展将有很好的示范和借鉴作用。

遵循循环经济的理念, 应用系统集成思想, 通过物料流、能量流、资金流和信息流互相关联, 采用废

物交换、循环利用、工业共生等手段有计划地规划物质和能量交换, 构建高效分享资源, 资源和能源消耗最小化、废物产生最小化, 生产各过程从原料、中间产物、产品、废物到原料的物质循环的生态模式, 从而达到资源、能源、投资的最优利用的目的, 充分体现经济、社会与环境协调发展的生态思想^[2-3], 也是实现产业升级、产品结构调整, 完成资源型产业生态化转型的有效途径。笔者以资源型产业——黄磷生产为例, 通过对黄磷生产废弃物的资源化过程开展研究, 综合经济、环境、技术、市场等因素, 将黄磷、微晶玻璃、硅灰石、微细粉体掺合料和玄武岩连续纤维生产工艺有机地综合在一个共生系统中, 提出跨越多个行业、多产品的、完全利用黄磷生产中废弃的“渣、气、热”, 同时将磷泥、磷铁和粉矿资源化的多产

收稿日期: 2004-03-17

基金项目: 中国博士后科学基金(No. 2003034167)资助项目

作者简介: 梁日忠(1965-), 男, 博士, 副教授, 清华大学化学工程与技术博士后, 研究方向为生态工业与化学工程, 010-62794513, liangrz@mail.tsinghua.edu.cn。

为微晶玻璃基础玻璃所需引入的主要化学成分,由此可以替代或部分替代方解石、石灰石及硅砂用作基础玻璃的主要化学原料。由于磷渣中含有一定量的 F, F 在玻璃结构中使硅氧键断裂,使得玻璃的黏度下降,这对微晶玻璃的制造工艺尤为有益。

黄磷渣能否用作建材产品,放射性是被人们所普遍关心的。工业炉渣的天然放射性主要来源于铀(²³⁸U)、镭(²²⁶Ra)、钍(²³²Th)、钾(⁴⁰K)等放射性元素,根据 GB6566—2001《建筑材料放射性核素限量》的规定,经测定,方案中的黄磷渣放射性指标均在国家规定建筑材料产品的限制范围内。

2.2 黄磷渣热态直接熔制——热接技术

目前,黄磷炉渣在水泥和烧结砖等生产上有所应用,有效利用率仅为 10% 左右。黄磷渣的传统处理工艺是将高温熔渣水淬为常温渣粒,然后再用作建筑材料的原料。这种传统水淬处理工艺主要有两大缺点:①熔融黄磷渣中所蕴含的大量热能被浪费掉;②水淬处理工艺会产生大量的腐蚀性热蒸气,还会造成废水的二次污染。

如果将出炉高温熔融黄磷渣(1 400℃左右)不经水淬,利用和嫁接钢铁冶金中的中间包技术^[6],在包内直接添加配料,即采用热态直接熔制技术,制备黄磷渣玻璃等产品,这些产品原料中有 50% 以上是高于 1 300℃ 高温以上的熔融炉渣,这样既克服了传统水淬工艺的环境污染问题,又大大降低能耗,可获得高附加值的产品。

运用液态黄磷渣热态直接熔制技术时,硅灰石或微晶玻璃生产线应建在黄磷生产的现场附近,熔融炉渣排入中间包,在利用尾气辅助加热的同时,将已混合均匀的用来生产硅灰石或微晶玻璃的化工原料或矿料加入,然后分别进入硅灰石熔窑或玻璃熔窑中。经过一段时间的焙烧和熔制、澄清,充分熔化均化后,即可获得硅灰石产品或基础玻璃。图 2 为其技术流程。

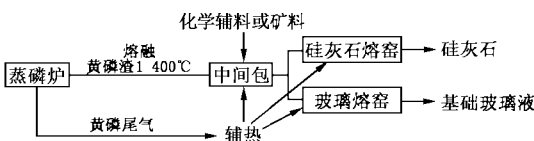


图 2 液态黄磷渣热态直接熔制技术

熔融黄磷渣除了用中间包热接外,还可以通过利用机械移动槽等手段来实现。

化学辅料或矿石可以先混合后加入熔窑升温灼化或者先融化后与熔融磷渣混合。

2.3 多产品共生产品生产工艺简述

2.3.1 磷渣微晶玻璃生产子系统(烧结法)

将出炉的液态熔融炉渣(1 400℃左右)与添加的辅料通过中间包补加热量,调整成分、初步混合后,送至玻璃熔窑内继续熔制成玻璃液,熔制温度在 1 500℃左右,经充分熔化均化、澄清后,玻璃液由玻璃窑进入水冷却池水淬成粒度为 5~10 mm 的玻璃粒料。玻璃料经烘干即得到基础玻璃,基础玻璃可装模进行晶化热处理(温度 1 100℃左右)后,形成微晶毛板。对毛板进行抛光、切割后形成标准尺寸的微晶玻璃板材。工艺流程见图 3。

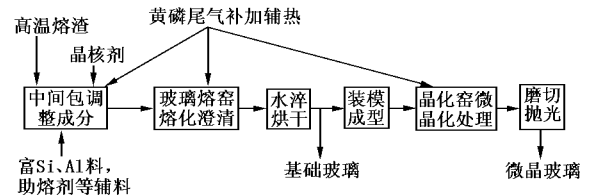


图 3 液态黄磷渣热态直接熔制微晶玻璃工艺流程

同样,微晶玻璃生产如采用热态直接成型(不经水淬),即采用浇铸法或压延法工艺,可以用来生产微晶玻璃异型材。

2.3.2 磷渣制硅灰石生产子系统

在补加热量的同时,将高温磷渣与添加的石英石、白云石等原料通过中间包(调整成分、初步混合)运输至硅灰石熔窑内进一步熔融,随后冷却、晶化,经粉磨后得到硅灰石产品。工艺流程见图 4。

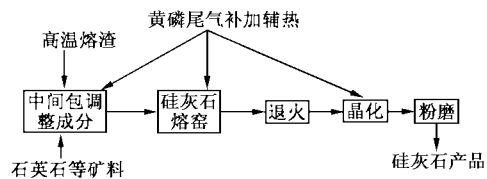


图 4 液态黄磷渣热态直接熔制硅灰石工艺流程

2.3.3 玄武岩连续纤维生产子系统

将天然玄武岩矿石破碎后去掉表面泥土及其他杂质加入熔窑,在 1 450~1 500℃下熔融后,熔融液经通道进入漏板成型,经浸润剂进入拉丝机,拉伸成连续纤维,然后经烘干、清理、称量、包装等工序得到连续纤维产品。玄武岩连续纤维工艺流程见图 5。

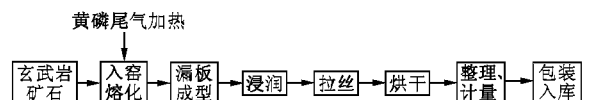


图 5 玄武岩连续纤维生产工艺流程

玄武岩连续纤维熔制过程通常采用天然气加热,并且燃料成本占总成本的30%以上,当利用黄磷尾气替代天然气时,可大幅度降低其生产成本。

2.3.4 微细粉体掺合料生产子系统

磷渣微细粉体的生产主要分为粉磨、分级和表面改性等工艺过程。将经过干燥后的磷渣与辅料配合送入粉磨机,在粉磨过程中加入添加剂,经粉磨后的粉料进行分级处理,粗颗粒返回粉磨机,对达到细度要求的粉料再进行表面处理改性即可得到磷渣微细粉体成品。

3 多产品共生方案的实施

3.1 多产品共生方案总平面布置

总平面布置应注意与厂址周围环境相容,特别是与现有黄磷装置在总体取得统一协调,对现有的各种辅助设施的利用及规划布局要通盘考虑;生产线应满足工艺流程要求,流程通畅、简洁;厂内合理地进行功能分区,各装置有机结合,在保证适宜的通道宽度及必要的各种间距下建构筑物应分置紧凑,节约占地;充分利用场地地势组织工艺流程,保证场地有适宜的纵坡,满足排放雨水要求,减少土方量;合理组织厂内运输线,并与厂外运输线路合理衔接,保证物流、人流通行顺畅,互不干扰,同时,还应满足厂区安全、卫生、消防检修、管线敷设等的要求。

3.2 实施方案

在方案中,各产品生产规模分别为:微晶玻璃10万m²/a,采用熔融磷渣热接熔制系统,烧结法(板材)或浇注法(异型材)作为其成型方法;人造硅灰石7万t/a,采用熔融磷渣热接熔制法烧成系统;微细粉体掺合料6.15万t/a;玄武岩连续纤维700t/a,引进国外技术;微晶玻璃、硅灰石和玄武岩连续纤维产品中,均以黄磷尾气作燃料。图6、图7为多产品共生方案前期的物流、能流图。

各生产线均建在现有黄磷装置附近,利用以前工厂闲置的场地、厂房以及设备。

方案中新建项目的实施基本不考虑新建大型的公用工程。与原厂的公用设施包括公用水、电、汽管路、库房、厂区道路及原料堆场、实验室、办公楼、食堂等后勤设施通用。

微晶玻璃、硅灰石、玄武岩连续纤维及微细粉体掺合料生产线主要在原厂的场地范围内,通过对闲置设备技改和厂房重新利用,同时新建部分厂房,购置或制作一部分非标设备组合完成。近期微细粉体掺合料生产线的主要设备粉磨机,可以根据生产总

体情况,用于硅灰石产品的磨制。黄磷生产线正常运转,不做变动。

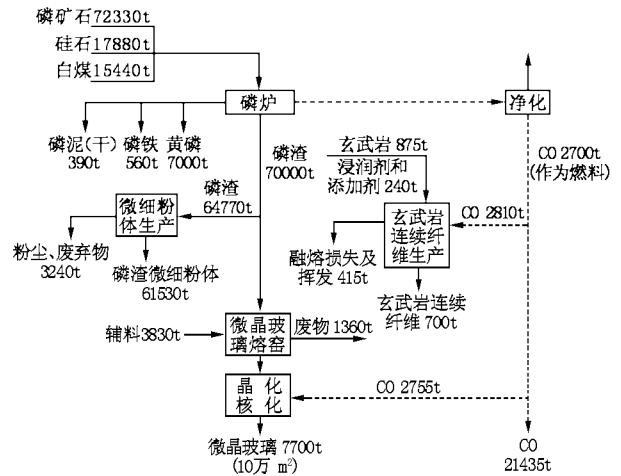


图6 多产品共生方案前期物流图

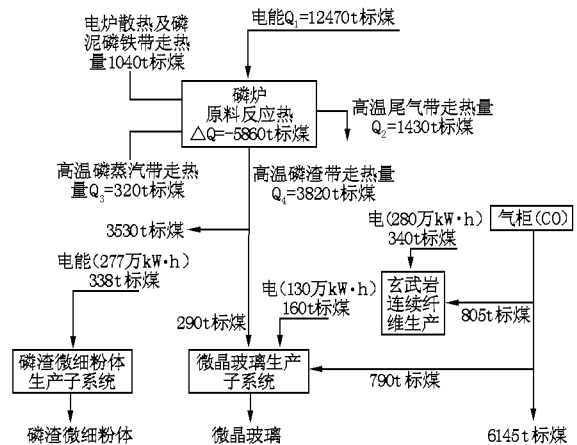


图7 多产品共生方案前期的能流图

考虑到企业自身现有的资产以及配套公用设施等因素,在方案后期,黄磷生产规模的扩大以及一些新项目的建设,需要通过与其周边的其他企业进行深层次的合作来实现。另一方面,基于生产灵活性的考虑,在生产微晶玻璃产品的基础上,还可以新建一套基础玻璃生产线,便于企业按市场供需情况灵活调整生产规模,增加生产过程的柔性;在利用磷渣的各种途径中,微细粉体掺合料的生产规模在满足各时期磷渣利用量和总体指标最优的情况下做适当调整。

4 产品共生方案效益分析

4.1 经济效益

通过提高磷矿石资源的利用效率,各种废弃物和废弃物资源的再生利用,减少废物处理费用,降低

企业的生产经营成本;加强与周边地区的交流合作,扩大市场发展空间,加快资源优势向经济优势的转变;发挥技术优势,提高产品技术含量,提高产品附加值。预计该方案实施后企业销售收入平均年增长率将达到 20% 以上,经济效益显著。

4.2 环境效益

共生方案通过新产品、新技术、新工艺的开发和应用,生产环境友好的产品,通过废弃物资源化利用和生态工业链网构建,减少生产过程中的原料消耗和废物排放,充分利用产生的废弃物,减轻自然生态的制约影响,为经济快速发展提供可能。通过有效利用黄磷渣生产微晶玻璃、硅灰石、微细粉体掺合料等产品,从而彻底消除黄磷渣污染问题;通过能量利用、甲酸生产等手段,充分利用了黄磷尾气。在多产品共生方案项目实施后,通过充分利用产生的废弃物,减少排放黄磷渣约 12.5 万 t/a,磷铁 1 000 t/a,尾气约 3 750 万 m³/a,回收磷泥 1 380 t/a。通过热接工艺、尾气燃烧加热等措施,减少能量消耗折合标煤约 13 820 t/a;减少新鲜水消耗约 62 万 t/a。

4.3 社会效益

在方案实施过程中,突出科学技术的核心地位,以循环经济、生态工业理念和先进技术指导产业的转型和持续发展,提出多产品共生方案,为我国众多资源型企业和磷化工产业的可持续发展起到很好的示范作用。

在共生方案中,强调对外合作交流和对内生态教育,培养职工的循环经济、生态工业理念,进行生态文化建设,提高人员素质;同时,由于产业结构调整和经济快速发展,对地区经济的发展起到了很

好的拉动作用。

5 结论

应用系统集成思想,遵循循环经济的理念,按照生态效率原则、绿色先进原则、系统协调和渐进演化等原则,以电炉法黄磷生产过程为例,通过对黄磷生产副产物和废弃物的资源化利用的研究,结合熔融态黄磷渣热态直接熔制技术,集成化工、建材和冶金三大领域的先进技术和工艺,形成了技术先进、跨越多个行业、多产品的、完全利用黄磷生产中废弃的“渣、气、热”,同时将磷泥、磷铁和粉矿资源化的多产品共生方案。将黄磷、微晶玻璃、硅灰石、微细粉体掺合料、玄武岩连续纤维生产工艺有机地综合在一个共生系统中。分析了多产品共生方案中主要产品的工艺技术,说明了利用原有设备和厂房方案的可能性,并提出方案实施的计划。通过方案的实施,在经济、环境和社会三方面均可获得很好的效益。整个方案体现了经济、社会与环境协调发展的生态思想,高效利用矿产资源,为资源型产业升级、产品结构调整,实现产业生态化转型指出一条有效而可行的途径。

参考文献

- [1] 诸大建.[J].世界环境,2000,(3):6-12.
- [2] 李有润,沈静珠,胡山鹰,等.[J].化工学报,2001,52(3):189-192.
- [3] 苏伦·埃尔克曼.工业生态学[M].徐兴元译.北京:经济日报出版社,1999.
- [4] 木村秀明,等.[J].武钢技术,1995,33(10):22-29.
- [5] 刘世荣,肖金凯.[J].矿物学报,1997,17(3):329-336.
- [6] 肖金凯.[J].贵州地质,1999,13(3):246-253. ■

《国家科技成果项目精选》(2003 版)光盘征订启事

《国家科技成果项目精选》(2003 版)光盘是独家从科技部建设的“国家科技成果库”中精选出的近 2 年来研制完成的 1 万项实用技术项目制作而成。“国家科技成果库”中所有项目均通过了全国省、直辖市和国务院部门科技成果管理机构组织的专家验收、鉴定,并进行正式登记,具有一定的权威性,项目研制单位囊括了全国主要的科研院所、大专院校和强势科研企业。

该光盘的技术项目分为三大类型:(1)近 2 年国家科技成果重点推广计划项目精选 1 600 项;(2)近 2 年国家科技成果公报项目精选 3600 多项;(3)“国家科技成果库”中最新成果精选 5800 项。光盘收录的项目均具有详细的联系方式,并具有完备的查询系统,能满足灵活的模糊查询、组合查询,同时具有打印模块,能将查询结果打印。

该光盘定价 280 元(含邮寄费),订购者可来函来电索要订单,电话:010-64444090/4095 转 839,837~842,电子信箱:husm@cheminfo.gov.cn,传真:010-64437104,联系人:胡世明。