

综合评述

黄磷渣资源化多产品共生方案的分析及评价

梁日忠¹, 陈定江¹, 胡山鹰¹, 沈静珠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 应用生态工业、化学工程和系统工程原理, 通过产品的横向耦合共生和产业链的纵向延伸, 以黄磷生产以及黄磷渣资源化为例, 结合熔融态黄磷渣热态直接熔制技术, 提出了一种固体废弃物资源化的多产品共生方案, 并对多产品共生方案进行了物质流、能量流的定量分析和环境、经济、技术和市场诸因素的综合评价。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。

关键词 黄磷; 黄磷渣; 物质流; 能量流; 共生方案; 生态工业

中图分类号 :TQ028.8; X13 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2005)03-0023-06

当前, 我国工业化进程正处于资源消耗的高峰期, 资源匮乏、能源短缺、环境污染已成为我国经济可持续发展的严重障碍。以“效率”为单一目标建立起来的传统工业必须以“效率”和“环境”的双重优化为目标重新审视和改造。只有走以最有效利用资源和保护环境为基础的循环经济之路, 可持续发展才能得到实现^[1]。

具有不可再生性的矿产资源是重要的战略物资。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其以资源初加工为主的产业的进一步发展。如何提高资源利用率, 实现资源型产业的生态化转型, 发展可持续的资源型产业, 是一个重大而现实的问题。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进行物质和能量交换, 高效分享资源, 寻求资源和能源消耗最小化、废物产生最小化, 追求系统内各过程从原料、中间产物、产品、废物到原料的物质循环, 以达到资源、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], 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有效而可行的途径。

本文通过产品的横向耦合共生和产业链的纵向延伸发展, 以及废弃资源的循环利用, 以黄磷生产以及黄磷副产物(主要是黄磷渣)为例, 结合熔融态黄磷渣热态直接熔制技术, 构建了黄磷与黄磷渣资源化的多产品共生方案, 并对多产品共生方案进行了物质流、能量流分析, 进行了环境、经济、技术和市

收稿日期 2004-06-10; 改回日期 2004-07-12

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(No. 2003034171)

作者简介: 梁日忠(1965-)男, 博士, 副教授, 化学工程与技术博士后。

万方数据

场诸因素的综合评价。

1 多产品共生方案的提出

黄磷生产过程中伴随大量的副产物产生,如炉渣、尾气、磷铁、磷泥等。黄磷渣是电炉法生产黄磷过程中排放的工业废渣,一般在炉前经水淬处理为粒状水淬渣,呈灰白色,具有多孔结构,主要矿物成分有硅灰石、枪晶石、变针硅灰石和两种成分有所差异的硅钙石,黄磷渣化学成分主要含有 CaO 、 SiO_2 ,总量达 87% 以上,属于高钙高硅渣^[4]。与天然硅灰石矿石的化学成分极为相似^[5],其 Ca 、 Si 含量满足陶瓷、油漆、电焊条、磨料等工业生产对成分的要求,总体化学成分适合陶瓷工业的质量标准。杂质成分主要有 Al_2O_3 、 MgO 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 F 及少量的 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 等,占 5% ~ 13%。 CaO 、 SiO_2 为微晶玻璃基础玻璃所需引入的主要化学成分,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^[6]。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,减弱玻璃的结构,使玻璃的粘度下降,这对微晶玻璃的制造工艺尤为有益。

1.1 熔融态黄磷渣热态直接熔制技术

绝大多数黄磷企业的废弃物皆未进行资源化再利用,如废渣大部分直接排放,而尾气则以“火炬”的形式燃烧放空,现我国年处理黄磷渣仅占全部产渣量的 10% 左右,各黄磷生产企业的黄磷渣堆积如山,不仅占用大量

土地,而且严重污染环境。将这些废物进一步加工后,可变为高质量生产原料,或者直接作为产品销售,在创造巨大的经济效益的同时减轻了环境负担。黄磷渣的传统处理工艺是将高温熔渣水淬为常温渣粒,然后再用做建筑材料等的原料^[7]。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白白浪费;

(2) 水淬处理工艺会产生大量的腐蚀性热蒸汽,还会造成废水的二次污染。

针对这种情况,将出炉高温熔融黄磷渣(1400℃左右)不经水淬,利用和嫁接钢铁冶金中的中间包技术^[8],在包内直接添加配料,即采用热态直接熔制技术,制备黄磷渣微晶玻璃或硅灰石等产品,这样产品原料中有 50% 以上是 1300℃ 以上高温的熔融炉渣,既克服了传统水淬工艺的环境污染问题,又大大降低能耗,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可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 1 为其技术流程。

熔融黄磷渣除了用中间包热接外,还可

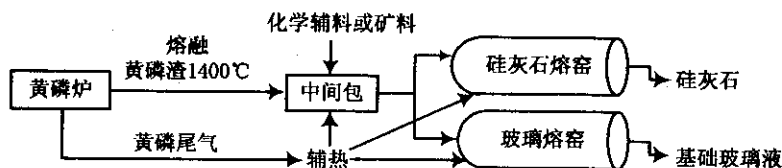


图 1 液态黄磷渣热态直接熔制技术

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均化或者先融化后再与熔融磷渣混合。

1.2 黄磷渣资源化的几种比较方案

黄磷渣潜在的利用途径很多,通过对所有可能的黄磷渣产品,及其技术、市场和经济

状况调查,黄磷渣资源化有以下几种比较典型的方案:

1. 热态高温黄磷渣直接添加碳酸钠、碳酸钾、氧化锌、碳酸钡等原料,经熔制、水淬、烘干、装模后,进行晶化处理,形成微晶玻璃。
2. 高温黄磷渣在熔窑中添加高铝矿石等原料在熔融状态发生反应,随后冷却、球磨成铝酸盐水泥产品。
3. 黄磷渣添加石灰石等原料,生产硅酸盐水泥。
4. 水淬黄磷渣添加粘土等原料,低温烧结陶瓷地砖。
5. 黄磷渣采用微晶二元化技术,生产凝石材料产品。
6. 热态黄磷渣生产人造硅灰石,再加工成超细硅灰石粉末产品。
7. 黄磷渣磨细生产微细粉体掺合料。

由于黄磷渣占黄磷废弃物的绝大部分,黄磷渣利用方案无论对环境还是经济角度对整个黄磷副产品方案都具有决定性的影响。

2 多产品共生方案的物流、能流分析

下面对以上提出的黄磷渣资源化方案通过物质流、能量流进行定量分析评价,以确定最佳方案。方法如下:

- (1) 将黄磷生产与黄磷渣资源化方案划分为若干子系统,每个子系统以生产某个产品为中心,分析每一个子系统的物质、能量、资金输入输出情况(过程与结果略)。
- (2) 将子系统有机地组合起来得到不同的方案,在此基础上,计算整个系统的环境和经济效率指标。
- (3) 综合考虑各方案的技术成熟度和产品的市场情况,对不同的方案进行全面比较,确定最佳方案。

黄磷生产子系统是多产品共生系统的核心。以黄磷渣为原料的产品子系统皆以年产黄磷 7000t,产磷渣 70000t 为基础设计。

将各个子系统有机组合起来可得到不同

的 6 个生产方案。即 A:黄磷—微晶玻璃(热接)—铝酸盐水泥(热接),B:黄磷—微晶玻璃(热接)—磷渣硅酸盐水泥(冷接),C:黄磷—微晶玻璃(热接)—陶瓷墙地砖(冷接),D:黄磷—微晶玻璃(热接)—凝石(冷接),E:黄磷—微晶玻璃(热接)—硅灰石(热接),F:黄磷—微晶玻璃(热接)—微细粉体(冷接)。

这 6 个方案中每个方案都由 3 个子系统构成,都包括黄磷子系统和微晶玻璃子系统,不同之处在于第三个子系统。为方便对各方案进行比较,微晶玻璃子系统采用能流关系比较简单的浇铸成型法工艺。由于每一个方案中都包括微晶玻璃子系统,这种设定不会对最佳方案的确定产生影响。

现以黄磷—微晶玻璃(热接)—硅灰石(热接)多产品共生方案 E 为例进行物流、能流的定量分析,其结果见图 2。

将以上各方案中产品的产量、产值、成本、资源消耗量、废物产生量(以最终形态的废物的量计)、能源消耗量等指标进行汇总,其结果见表 1。

3 多产品共生方案比较、评价

根据表 1 计算原料有效利用率、废物产生率、吨产品能耗(标煤)、万元产值资源消耗量、万元产值废物产生量、万元产值能耗(标煤)、资金投入产出比、利税等系统效率指标,结果如表 2 所示。

表 2 中的指标数量级不同,有的指标越大越好,如原料有效利用率和资金产出投入比,有的指标则是越小越好,如废物产生率等。为了对不同方案的各类指标进行综合比较,进行归一化处理:

对于越大越好的指标:

$$I' = 1 - \frac{\max(I) - I}{\max(I) - \min(I)} = \frac{I - \min(I)}{\max(I) - \min(I)}$$

对于越小越好的指标:

$$I' = \frac{\max(I) - I}{\max(I) - \min(I)}$$

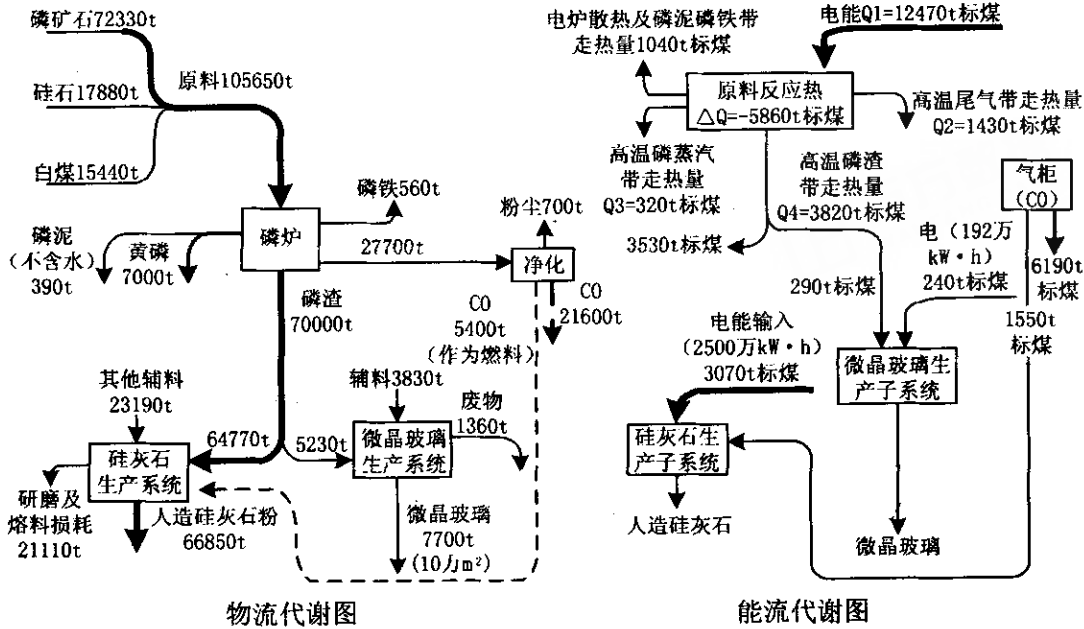


图 2 方案 E 物流、能流图

表 1 各方案物质、能源、资金利用情况汇总

项 目	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D	方案 E	方案 F
年产量/t	114690	114690	36530	89690	81550	76220
年产值/万元	14760	10560	10290	9835	12450	8370
年总成本/万元	11300	6470	6790	6500	6790	5680
年资源消耗量/t	213820	224950	137320	120900	132670	109480
年废物产生量/t	114470	138100	130910	44510	64420	46550
年能源消耗量/t 标煤	28360	24280	25960	13110	15780	13040
年磷渣剩余量/t	48060	34780	55480	0	0	0
投资估算/万元	3000	3000	1100	700	5000	950

表 2 各方案物质、能源、资金效率指标计算结果

项 目	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D	方案 E	方案 F
原料有效利用率	0.54	0.51	0.27	0.74	0.61	0.70
废物产生率	0.54	0.61	0.95	0.37	0.49	0.43
吨产品能耗/t 标煤	0.25	0.21	0.71	0.15	0.19	0.17
万元产值资源消耗量/t	14.49	21.30	13.34	12.29	10.66	13.08
万元产值废物产生量/t	7.76	13.08	12.72	4.53	5.17	5.56
万元产值能耗/t 标煤	1.92	2.30	2.52	1.33	1.27	1.56
资金产出投入比	1.31	1.63	1.52	1.51	1.83	1.47
年利税/万元	3460	4090	3500	3335	5660	2690

经过归一化处理,同类指标中最佳值为 1,最差值为 0,其他介于[0,1]之间。
万方数据

表 2 中前六个指标属于环境效率指标,后两个属于经济指标。经济评价除了考虑投

入产出、利税以外 ,还需考虑投资、闲置资产利用程度等因素。为对方案进行全面综合评价 ,还需考虑技术成熟度和产品市场情况。由于对各方案的投资、闲置资产利用、技术成熟度和产品市场情况难以获得准确的数据 ,或者难以进行定量评价 ,因此确定采用分等级的评价方法 :评价共分好、较好、一般、较

差、差五个等级 ,分别对应的评判分数为 1、0.75、0.5、0.25、0。另外 ,考虑到随着时间的变化 ,各方案的技术成熟度和产品市场情况也随着改变 ,所以在进行技术成熟度和产品市场评价时分成“ 近期 ”和“ 中期 ”两个阶段分别进行。其综合评价结果如表 3 所示 ,表中括号内的数据为指标权重。

表 3 各方案系统综合评价结果

指标(权重)		A	B	C	D	E	F
环境效率分 指标归一化值	原料有效利用率(1/6)	0.57	0.51	0.00	1.00	0.72	0.91
	废物产生率(1/6)	0.71	0.59	0.00	1.00	0.81	0.90
	吨产品能耗(1/6)	0.82	0.89	0.00	1.00	0.93	0.96
	万元产值资源消耗量(1/6)	0.64	0.00	0.75	0.85	1.00	0.77
	万元产值废物产生量(1/6)	0.62	0.00	0.04	1.00	0.93	0.88
环境效率综合指标 环境效率综合指标归一化值(0.25)	万元产值能耗(1/6)	0.48	0.18	0.00	0.95	1.00	0.77
	环境效率综合指标	0.64	0.36	0.13	0.97	0.90	0.87
	环境效率综合指标归一化值(0.25)	0.61	0.27	0.00	1.00	0.92	0.88
	资金产出投入比(0.4)	0.00	0.62	0.40	0.38	1.00	0.31
	经济评价分	0.26	0.47	0.27	0.22	1.00	0.00
经济评价分 指标归一化值	利 税(0.3)	0.26	0.47	0.27	0.22	1.00	0.00
	投 资(0.2)	0.25	0.25	0.75	1.00	0.00	1.00
	闲置设备利用(0.1)	1	1	1	0.5	0.5	0.75
经济综合指标 经济综合指标归一化值(0.25)	经济综合指标	0.23	0.54	0.49	0.47	0.75	0.40
	经济综合指标归一化值(0.25)	0.00	0.59	0.51	0.46	1.00	0.33
技术评价指标 (0.25)	近 期	0	1	0.75	0.75	0.25	1
	中 期	0.25	1	0.75	1	0.5	1
市场评价指标 (0.25)	近 期	0.5	0.25	0.25	0	0.75	0.75
	中 期	0.5	0.25	0.25	0.5	1	0.75
综合评价	近 期	0.28	0.53	0.38	0.55	0.73	0.74
	中 期	0.34	0.53	0.38	0.74	0.85	0.74

不同的方案在不同的评判因素方面各有优劣 ;从环境因素方面考虑 ,方案 D 最佳 ,方案 C 最差 ;从经济因素方面考虑 ,方案 E 最佳 ,方案 A 最差 ;从技术角度考虑 ,方案 B、F 最成熟 ;从市场角度考虑 ,方案 E 前景最好。

在近期 ,各方案的优劣排序为 :F、E、D、B、C、A ;随着技术与市场的变化 ,中期各方案的优劣排序变为 :E、F、D、B、C、A。

根据评价结果可知 :磷渣的利用方案 ,近期以微晶玻璃结合微细粉体为最佳 ,即方案 F ;随着技术的发展成熟和市场变化 ,微晶玻

璃与硅灰石的组合利用方案为最佳 ,即方案 E。

4 结 语

以黄磷生产以及黄磷渣资源化为例 ,遵循循环经济、生态工业理念 ,通过产品的横向耦合共生和产业链的纵向延伸发展 ,以及废弃资源的循环利用 ,结合熔融态黄磷渣热态直接熔制技术 ,提出了固体废弃物资源化的六个多产品共生方案 ,并对多产品共生方案进行了物质流、能量流的分析计算 ,通过环

境、经济、技术和市场诸因素的综合评价,确定了黄磷渣资源化的可操作方案。多产品共生方案体现了经济、社会与环境协调发展的生态思想,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. 从可持续发展到循环经济[J]. 世界环境, 2000(3): 6~12.
[2] 李有润, 沈静珠, 胡山鹰, 等. 生态工业及生态工业园区的研究与进展[J]. 化工学报, 2001, 52(3): 189~192.

[3] 苏伦. 埃尔克曼著(徐兴元译). 工业生态学[M]. 北京: 经济日报出版社, 1999.
[4] 刘世荣, 肖金凯. 贵州黄磷渣的成分特征[J]. 矿物学报, 1997, 17(3): 329~336.
[5] 肖金凯. 一种潜在的硅灰石资源——黄磷渣[J]. 贵州地质, 1999, 13(3): 246~253.
[6] 杨家宽, 肖波, 王秀萍. 黄磷渣资源化进展与前景[J]. 矿产综合利用, 2002(5): 37~40.
[7] 冷发光, 冯乃谦. 磷渣综合利用的研究与应用现状[J]. 中国建材科技, 1999(3): 43~46.
[8] 木村秀明, 等. 连铸中间包的革新技术[J]. 武钢技术, 1995, 33(10): 22~29.

Flow Analysis and Evaluation of Multi-product Symbiosis Scheme in Yellow Phosphorus Slag Utilization

LIANG Ri-zhong¹, CHEN Ding-jiang¹,

HU Shan-ying¹, SHEN Jing-zhu¹, CHANG Xiao-xing², WU Ming²

(1. Tsinghua University, Beijing, China;

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

Abstract Six multi-product symbiosis schemes in yellow phosphorus production and molten yellow phosphorus slag thermal direct utilization were put forward by applying the principle and methods of industrial ecology, system engineering and chemical engineering in this paper. Mass flow and energy flow of each scheme were quantitative analyzed in detail and the synthetically evaluation of each project in environment, economy, technology and market were demonstrated. An operable multi-product symbiosis scheme was obtained at last. The result shows that the multi-product symbiosis scheme is effective and doable approach to phosphorus chemical industry ecotype transformation in the process of product structure adjustment and upgrade.

Key words: Yellow phosphorus; Yellow phosphorus slag; Mass flow; Energy flow; Symbiosis scheme; Ecological industry

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告