

我国磷化工产业现状、发展趋势及高质量发展路径

王辛龙, 钟艳君, 许德华, 杨林, 杨秀山, 严正娟, 罗涛, 张志业, 钟本和

(四川大学 化学工程学院 教育部磷资源综合利用与清洁加工工程中心, 四川 成都 610065)

[摘要] 在全球经济迅猛增长与人们环境保护意识日益增强的双重推动下, 磷化工行业正迎来从传统粗放型向绿色、低碳发展模式转变的关键时期。基于当前高质量发展的时代要求, 围绕磷矿供需, 黄磷、磷酸、磷复肥、磷酸盐、磷化物产品等关键产业链环节, 对磷化工行业的发展现状进行了总结分析, 并揭示了行业当前面临的挑战和亟待解决的问题。同时, 展望了我国磷化工行业未来发展的趋势和前景。为推动我国磷化工行业迈向高质量发展的道路, 提出了一系列具有针对性和可操作性的建议, 旨在促进行业转型升级, 实现绿色可持续发展。

[关键词] 磷化工; 高质量发展; 产品; 产业现状; 发展趋势

[中图分类号] TQ126.3¹; F426 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 07-0009-13

Current situation, development trends and high-quality development pathways of China's phosphorus chemical industry

WANG Xinlong, ZHONG Yanjun, XU Dehua, YANG Lin, YANG Xiushan, YAN Zhengjuan, LUO Tao, ZHANG Zhiye, ZHONG Benhe

(Engineering Research Center of Comprehensive Utilization and Clean Processing of Phosphorus Resources of Ministry of Education, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Driven by the rapid growth of the global economy and the increasing awareness of environmental protection, the phosphorus chemical industry is at a crucial stage of transitioning from traditional extensive models to green and low-carbon development modes. Based on the current demands for high-quality development, the development status of the phosphorus chemical industry is summarized and analyzed, focusing on key industry chain segments such as phosphorus rock supply and demand, yellow phosphorus, phosphoric acid, phosphate and compound fertilizers, phosphate and phosphide products. It reveals the challenges and urgent problems faced by the industry. Furthermore, the future trends and prospects of China's phosphorus chemical industry are envisioned. To promote the high-quality development of China's phosphorus chemical industry, a series of targeted and operational recommendations are put forward aiming at facilitating industrial transformation and upgrading and achieving green and sustainable development.

Key words: phosphorus chemical industry; high-quality development; products; industry status; development trends

0 引言

磷矿是我国战略性矿产资源, 磷化工行业涉及“国计民生”16个领域60多个部门, 对粮食安全、生命健康、新能源及新能源汽车等产业链供应链的安全稳定至关重要。随着科技迅猛进步和日新月异的变化, 磷化工产品在高精尖科技及新兴产业中的应用日益广泛, 其扮演的角色愈发关键^[1-2]。经过数十载的蓬勃发展, 我国磷化工行业已取得了显著成就, 已形成以磷复肥为基础、黄磷深加工和磷酸盐精细化为主导、无机磷化工和有机磷化工相配套的现代磷化工产业体系, 促使我国在全球磷化工领域中脱颖而出, 成为全球最大的磷化工生产与消费

国^[1,3]。然而, 在全球低碳绿色发展的大趋势下, 磷化工行业还面临着诸多挑战, 如磷矿资源枯竭, 低品位矿石利用率低造成资源浪费, 产品结构不均衡, 高能耗、环境污染问题日益突出, 产业面临着转型升级、提质增效的迫切需求^[4-5]。2023年12月, 工业和信息化部等八部门联合发布《推进磷资源高效高值利用实施方案》, 旨在通过全面加强全产业链统筹规划, 引导磷化工行业加快转型升级, 提升磷资源可持续保障能力和高效高值利用水平,

[收稿日期] 2024-06-15

[作者简介] 王辛龙(1974-), 男, 陕西大荔人, 教授, 从事磷化工研究与开发工作。E-mail: wangxl@scu.edu.cn

促进行业实现高质量发展^[6]。因此,探索磷化工产业高质量发展新路径,对于提升产业竞争力、实现可持续发展具有重要意义。笔者旨在通过对我国磷化工产业现状的分析,探讨产业升级、技术创新和绿色发展等路径选择,以期为实现产业可持续发展提供有益参考和借鉴。

1 我国磷化工产业现状

1.1 磷矿

磷矿资源在全球范围内已经成为一种战略性资源。我国磷矿资源有总量大、平均品位低和开采难度大的特点,平均品位仅为16.85%,近90%为中低品位磷矿,加之多年过度开采,导致高品位磷矿资源持续消耗,磷矿整体品位显著下降,贫矿化趋势加速^[7-8]。我国磷矿资源分布呈现出高度集中的特点,超过80%汇聚于云南、贵州、湖北、四川、湖南5省,形成了显著的区域集中优势。“南磷北运,西磷东调”成为我国磷矿资源供应的基本局面^[2]。

据有关统计数据,自2016年我国将磷矿列为战略性资源加以保护后,2016—2020年我国磷矿石产量逐年下降^[7]。自2021年起,由于矿山开采规范化提升及磷化工项目相继投产,我国磷矿石产量显著增长。2023年磷矿石产量为1.05亿t,同比增长0.54%,近3年产量基本维持在1亿t以上。磷矿石产地主要集中在湖北、贵州、云南、四川4省,2023年4省合计磷矿石产量全国占比高达98.88%^[9]。

供给侧改革、资源持续减量叠加环保限制,我国磷矿石产量扩张较难。磷肥产业作为磷矿石下游主要需求领域,占比高达59%。其他如饲料级磷酸盐、黄磷、磷酸铁等也占据一定市场份额。随着开采难度增加和储采比降低,磷矿石供应压力将进一步加大;加之新能源等需求端的拉动,形成了“工农并争磷源”的局面。在此背景下,提高磷矿资源利用率是资源与环境领域亟待解决的问题^[10]。

1.2 黄磷

我国黄磷生产与消费量全球第一,拥有超过50家黄磷生产企业,这些企业大多依托磷矿资源优势以及水电充沛的地理优势,分布于贵州、云南、四川、湖北等省份^[11]。其中云南作为我国水电大省,水力发电资源极为丰富,电力使用成本相对较低,且清洁能源在生产过程中的使用受环保低碳政策限制更少,因而成为我国黄磷产能聚集的核心地区。我国黄磷的产量和产能在2013年达到最高。近年来黄磷生产面临更为严格的政策限制,加

之湿法磷酸作为原料在工业磷酸生产中的广泛应用所带来的市场竞争,使得黄磷的产能、产量以及出口量均呈现下降趋势。尽管如此,我国黄磷产业在全球范围内的地位依然稳固,每年的产量仍占据全球总产量的75%以上^[11]。根据有关统计数据,2016—2023年,我国黄磷产能由192.13万t减少至144.75万t;2016—2020年黄磷产量逐年减少,2021—2022年有所回升,2023年我国黄磷总产量约为67.23万t,产能利用率仅为46.45%^[12]。

我国黄磷生产总体上呈现出生产规模大、企业数量众多的特点,但仍存在部分企业生产规模相对较小、能耗偏高、产品结构单一、产业链延伸不足,以及黄磷生产过程中产生的尾气、炉渣、磷泥等副产物综合利用率低等问题^[2]。目前我国黄磷的主要应用领域仍高度集中于三氯化磷、热法磷酸、五氯化磷、五氧化二磷、草甘膦、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等传统中低端产品。尽管近年来,随着技术进步和市场需求的多元化,黄磷的下游应用逐步拓宽至食品级磷酸、电子级磷酸、农药以及新能源电池等前沿领域,推动了整体产品结构的持续优化与多元化发展。然而,不容忽视的是,精细磷产品种类发展依然相对滞后,高端磷产品种类仍显匮乏,这成为制约行业向更高层次发展的关键因素^[10]。

黄磷属于高能耗、高污染行业,生产1t黄磷电耗为14 000 kW·h左右,副产8~10t黄磷炉渣、2 500~3 000 m³(标态)一氧化碳尾气、50~60 m³废水^[11,13]。黄磷炉渣主要成分为CaSiO₃和Ca₃Si₂O₇,可作为硅酸盐水泥的掺和料、磷渣硅酸盐水泥的原料、低热矿渣硅酸盐水泥原料等用于生产水泥^[14],还能被转化为渣砖用于建筑材料领域,或者加工成硅肥,为农业提供营养补充。通过提取技术,炉渣中的成分还能用于生产白炭黑,拓宽了其在化工领域的应用。对冲渣过程中产生的余热进行回收利用,降低能源消耗,减少碳排放,实现了节能减排的双重目标^[15-16]。

黄磷尾气蕴含的热能高达10 000 kJ/m³,是一种具有较高价值的能源^[11]。其应用主要体现在两大方面:一方面作为燃料,它可驱动燃气锅炉产生蒸汽,为电炉精制系统、漂磷工艺、水加热及保温等环节提供动力,同时亦能服务于原料烘干、泥磷回收等生产流程。在大型黄磷生产企业中,其丰富的热能更被直接转化为电力,实现了能源的高效转化与利用。另一方面,黄磷尾气作为化工原料同样展现出巨大潜力,可用于生产甲醇、甲酸、乙二醇、

碳酸二甲酯等多种化学品。然而,黄磷尾气实际有效利用率却不足40%,这主要归因于尾气中复杂且有害的杂质含量过高,导致净化与分离过程极为困难,进而限制了其高效利用^[13]。因此,提高黄磷尾气净化技术,减少杂质含量,成为提升尾气利用率、实现其应用价值的关键所在^[11,17]。

黄磷生产过程中产生的污水来源广泛,涵盖冷凝吸收、精制、泥磷处理及原料除尘等多个环节。其中,源自受磷槽与精制槽的污水因富含多种有毒杂质,成为污水处理的重点对象。而电极水封、磷包装、储存、冲渣作业以及地面清洁所产生的污水,则主要含有磷酸、硫酸、氢氟酸等有害物质^[11,13]。传统方法中污水采用石灰与絮凝剂处理后回用,但此法易导致管道结垢堵塞,影响喷淋水流量及黄磷回收效率。而如将污水引入渣池置换高温碱性水,以此提升污水pH值与温度,有利于实现黄磷污水的封闭循环利用,且可节约石灰用量^[13]。当前污水难题已大致缓解,但污水池中累积的贫泥磷沉淀物处理仍然是令企业头疼不已的难题^[11]。

1.3 磷酸

由于我国磷矿以中低品位磷矿为主,目前国内的磷酸生产以湿法磷酸为主。几番动荡及调整之后,磷酸市场产销、规模均呈现较大增长。2022年我国新能源电池材料需求大幅度增加,磷酸价格暴涨,磷酸市场规模增加至198.79亿元。其中湿法磷酸市场规模为135.07亿元,热法磷酸市场规模为63.72亿元。2022年我国工业磷酸产能约为250万t。其中,湿法磷酸产能为143.4万t,热法磷酸产能为106.6万t。2023年,我国磷酸产能已经超过340万t。近几年,我国磷酸产能结构不断调整,磷酸行业内竞争更加激烈,部分规模较小的企业逐步被淘汰,市场逐渐向大型企业集中,未来我国磷酸市场集中度有望不断提升。随着能耗双控及环保政策收紧,国内黄磷供应量缩减,同时随着磷矿石、焦炭以及电力成本不断提升,黄磷价格高企,近年来我国热法磷酸产能不断下降,未来我国新增磷酸产能以湿法磷酸为主。

湿法磷酸经过净化除杂后的产品即为精制磷酸,其纯度可达到工业磷酸等级,通常用于代替热法工业磷酸生产精细磷化工产品,例如食品级、电子级磷酸和磷酸盐。精制磷酸替代高能耗的热法磷酸是我国磷酸工业的发展方向^[1,18-19]。据有关统计,我国85%磷酸总产能为313万t/a,其中贵州省精制磷酸产能最大,占全国总产能的41.5%;云

南、四川和福建省其次,分别占全国总产能的16.0%、12.8%和12.8%。新能源行业磷酸铁锂需求的爆发增长,使得精制磷酸的需求量不断增加,市场规模不断扩大,磷化工企业先后计划扩大产能。2023—2024年全国精制磷酸计划增加产能203万t/a,其中湖北省的产能扩大了5倍,并且扩大的产能均采用四川大学湿法磷酸净化工艺。

湿法磷酸的净化工艺一直是磷酸制备领域一个复杂且关键的技术挑战。目前,全球范围内针对湿法磷酸的净化,已发展出多种技术路径,包括但不限于萃取法、结晶法、电渗析法、离子交换法以及吸附法等。其中,溶剂萃取法因其独特的优势成为应用最为广泛的湿法磷酸净化技术^[20-21]。溶剂萃取法通过连续生产流程,利用特定萃取剂对磷酸与杂质离子进行高效分离,不仅实现了净化过程的连续性和稳定性,还显著提升了产品的纯度和净化效果。其卓越的分选性能使得该方法在湿法磷酸净化领域占据了重要地位,成为推动磷酸产业高质量发展的关键技术之一^[21]。自2009年起,美国工业磷酸生产已全面转向采用湿法净化磷酸工艺,实现了百分之百的覆盖率。我国对湿法磷酸萃取净化技术的探索与研究可以追溯到20世纪80年代初,已相继取得了一系列重大突破,成功打破了美国长期以来的技术垄断,为我国磷酸工业的自主发展与技术进步奠定了坚实基础。目前国内精制磷酸的生产技术主要以瓮福(集团)有限责任公司技术、四川大学技术和华中师范大学技术为代表。

精制磷酸作为一种重要的化工原料,在农业、医药、食品和新能源材料等多个领域都有广泛的应用前景。特别是在新能源材料领域,随着动力电池和储能电池需求量急速扩张,精制磷酸作为生产磷酸铁和磷酸铁锂的主要原料,近几年内产能将增长至500万t/a以上。然而,磷矿资源的日益稀缺及其价格的攀升,可能会对精制磷酸的生产成本带来不小的压力。此外,随着环境保护政策日益加强,精制磷酸行业将面临新的挑战,其中包括可能增加的环保投入以及更为严格的污染物排放标准。这些变化无疑将对行业带来一定影响,但同时也将促进行业向更加绿色、可持续发展的方向发展。

1.4 磷复肥

我国磷肥工业的发展历程是一部辉煌的转型与崛起史,从最初依赖进口产品与技术,逐步转变为如今的产品出口大国,这一转变赢得了全球瞩目。在这华丽转型的背后,是我国磷肥工业在多个核心

维度实现显著飞跃的彰显：产量规模迅速扩张，产品质量不断跃升；工艺技术与装备水平紧跟国际前沿，不断创新突破；行业制造能力显著提升；企业经营管理迈向科学化、现代化新阶段^[1-2]。磷肥品种日益丰富，产品浓度逐步提升，满足了市场的多元化需求。几十年的高速发展，极大地优化了磷肥行业的产品结构，促进了产业集中度的提高，使得我国磷肥工业在全球舞台上大放异彩，成了国际市场中不可忽视的重要力量^[5,22]。我国磷肥产业的布局充分依托了自然资源优势，形成了以云、贵、川、鄂等地区为核心的产业集群，这一资源导向型的布局为磷肥工业的可持续发展奠定了坚实基础^[23-24]。据中国磷复肥工业协会（以下简称协会）统计，磷肥产量前5名省份连续多年保持稳定，湖北、云南、贵州、四川、安徽分别位居第一至第五，2023年产量排名前5的省份产量合计占比87.8%^[25]。

据协会统计，2023年全国磷肥总产能2 170万t（折 P_2O_5 ），同比增长2.3%。磷铵产能净增60万t，磷酸基复合肥产能净增加135万t，增加的产能大多是新能源配套装置。截至2023年年底全国磷铵产能共计3 850万t。全年磷肥产能利用率为74.4%，磷铵产能利用率为77.7%。2023年磷肥总产量为1 615.1万t（折 P_2O_5 ）。其中，磷铵（磷酸一铵、磷酸二铵）产量1 395.4万t，同比增长5.8%，占磷肥总产量的86.4%。磷酸一铵（含工业级）实物产量为1 530.1万t，其中农用1 308.7万t；湖北、云南、四川和贵州磷酸一铵产量持续在行业领跑，4省产量合计623.2万t（ P_2O_5 ），产量占比85%。磷酸二铵实物产量1 461.6万t，云南、湖北、贵州和内蒙古4省产量占比87.0%。出口方面，2023年受政策相对宽松的影响，磷复肥出口量较上年明显增长，实现净出口各种磷复肥395.9万t（ P_2O_5 ），同比增长24%，但由于国际价格大幅度下滑，出口呈现量增价减的特点^[25]。

新型肥料近年来发展迅速，水溶肥需求不断提升，复合肥产品结构持续改变。协会统计范围内2023年新型肥料销量占比超过40%，各类新型肥料中，腐植酸类肥料占比最高，其次为包膜缓（控）释肥、水溶肥^[25]。随着减肥增效国家战略的推进落实，缓（控）释肥、水溶肥、腐植酸类肥料、海藻酸类肥料、氨基酸类肥料、中微量元素肥料、有机类肥料、微生物类肥料、硝基复合肥、尿素硝酸铵溶液、液体肥等高效、环保新型肥料产品

将获得迅速发展，是磷复肥产业结构调整升级的重要方向^[26]。

1.5 磷酸盐

磷酸盐作为一种多功能的化学物质，其应用范围极为广泛，深深植根于日常生活、工业生产乃至国防建设的方方面面。其传统的下游应用领域极为丰富，涵盖了日化用品（如洗涤剂）、农药、饲料添加剂、陶瓷制造、电镀工艺、医药制造、染料与涂料行业、电子材料生产、造纸化学品供应、油墨制备、食品添加剂以及水处理等多个关键领域^[27-28]。长期以来，我国磷酸盐产业面临着一系列挑战，包括：产品附加值普遍较低，市场竞争力和盈利能力有限；产能过剩严重，市场供需失衡，利润空间小；产品品种规格相对单一，缺乏多样性和灵活性，难以满足市场日益增长的多元化需求；高技术含量、高附加值产品的产量、质量均有待提升^[1,2,27,29]。

随着我国经济蓬勃发展及技术更新迭代，磷酸盐的应用领域正经历着前所未有的拓展与深化变革，特别是在食品添加、新能源材料、生物功能材料等领域，磷酸盐正展现出其独特的魅力和广泛的应用前景。这些新兴应用不仅为磷酸盐产业注入了新的活力，也推动了整个行业向更高技术、更高附加值的方向转型升级。精细磷酸盐作为其中高附加值的重要组成部分，以其种类繁多、更新换代迅速的特点，成为推动行业创新发展的关键力量。随着跨行业、跨学科先进技术的深度融合与持续创新，更多元化、更高端的精细磷酸盐产品将被不断开发出来，满足市场日益增长的多样化需求。未来，系列化与多样化是精细磷酸盐产品创新发展的重要风向标^[27]。这一趋势将持续驱动行业不断攀登技术高峰，探索未知领域，同时拓宽市场边界，为磷酸盐产业创造更加广阔的发展机遇与空间。

1.5.1 工业磷酸一铵

工业磷酸一铵，凭借其卓越的热稳定性，在众多行业中扮演着重要角色。它不仅是酵母培养过程中不可或缺的磷素营养源，而且广泛应用于医药制造、滴灌农业肥料、高效阻燃剂及灭火剂等多个领域。这种多功能性使得工业磷酸一铵成为连接多个行业与领域的桥梁，推动了各领域的协同发展。随着近年来新能源汽车的火热，工业磷酸一铵作为磷酸铁锂前驱体原料需求量也不断增长，市场规模持续扩张。2023年我国工业磷酸一铵实物产量221.4万t，同比增长15.6%^[25]。

工业磷酸一铵的生产工艺主要分为热法与湿法两大类。热法工艺依赖于热法磷酸作为原材料,其生产成本相对较高,导致应用渐少。湿法工艺则采用湿法磷酸作为原料,较低的生产成本使得该工艺在市场竞争中更具优势^[30-31]。国内龙头企业均采用湿法工艺,全行业形成了约350万t/a产能。各企业采用湿法工艺生产工业磷酸一铵的具体细节可能有所差异,但其主要生产流程大体相似,一般都要经过磷酸净化、中和反应、料浆压滤分离、滤液浓缩、结晶、脱水分离、干燥冷却等工序^[30-32]。尽管这些技术已能够成功生产工业磷酸一铵,但在实际生产过程中,它们仍然面临着多重挑战和缺陷。例如:通氨中和时产生的杂质影响过滤速率与产品的质量,稀磷酸回调pH值会引入新杂质,以及母液多次循环后的再利用问题,这使其生产成本较高、工艺复杂等。在全球水资源日益珍贵,且水肥一体化技术迅速普及的背景下,寻找一种基于湿法磷酸的低成本、简易化生产工艺生产高品质水溶性磷酸一铵,成为业界亟待攻克的难题^[30]。

在新能源汽车和储能电池领域对磷酸铁锂材料需求激增的牵引下,磷酸铁作为核心上游原料,市场需求持续高涨。作为磷酸铁的重要原材料,工业磷酸一铵将充分受益于这一下游需求的激增,为相关产业链的发展带来更多机遇与挑战。与此同时,农用磷酸一铵向工业磷酸一铵转型加速,导致农用磷酸一铵产能与产量缩减,但此举有望促使该产品在农业市场中的竞争力与盈利能力双重提升。

1.5.2 磷酸二氢钾

磷酸二氢钾凭借其独特的化学性质以及经济成本效益,在农业、工业及医疗等多个领域展现出了极其广泛的工业应用与显著的经济价值。作为一种不可或缺的基础化学产品,其供应和质量影响着许多相关产业的发展^[33]。2023年我国磷酸二氢钾产量已经超过了45万t。从产能分布来看,我国磷酸二氢钾产能集中分布在四川、河北、湖北、云南、江苏等省份。其中,四川和湖北为磷酸二氢钾产能最大的省份^[34]。磷酸二氢钾生产的主要技术路径包括中和法、萃取法、离子交换法、复分解法、直接法、结晶法以及电解法等^[35]。其中,中和法因其高效性和广泛应用性,是行业内最为普遍采用的生产技术,占据了超过90%的市场份额。紧随其后的是萃取法和离子交换法,这两种技术也在磷酸二氢钾生产中占据了重要的地位,各自在特定条件下发挥着不可替代的作用^[36-37]。

中和法利用热法磷酸与氢氧化钾(或碳酸钾)进行酸碱中和反应生成磷酸二氢钾^[36]。这一方法技术成熟,生产流程简洁高效,对设备投资的要求相对较低,能够稳定地生产出高质量的磷酸二氢钾产品^[36,38]。然而,由于热法磷酸成本较高,导致中和法生产的磷酸二氢钾在价格上不具优势,限制了其在农业领域的大规模应用。近年来科研团队致力于研究使用净化湿法磷酸替代传统热法磷酸来生产磷酸二氢钾。该法能显著降低生产成本,提高资源利用率,成为主流的磷酸二氢钾生产技术^[36,39]。

目前我国磷酸二氢钾生产企业主要有四川发展龙蟒股份有限公司(简称川发龙蟒)、云南云天化股份有限公司(简称云天化)、贵州磷化(集团)有限责任公司、湖北祥云(集团)化工股份有限公司(简称祥云股份)、中化重庆涪陵化工有限公司(简称中化涪陵)等。除了中化涪陵采用四川大学开发的有机溶剂萃取法,云天化采用氯化钾溶剂萃取法,以及川发龙蟒、祥云股份采用工业磷酸一铵法制备工业级磷酸二氢钾外,其他厂家均采用热法磷酸加氢氧化钾的工艺生产。此外,还存在一些规模较小且灵活多变的企业,其生产设备既能生产磷酸二氢钾,也能灵活转向生产磷酸铵盐等其他产品。在我国,尽管大型磷酸二氢钾生产装置的设计年产能普遍未超过2万t,且总产量冠绝全球,但受限于成本高昂的中和法工艺及相对滞后的生产技术,产品价格偏高,在农业市场的普及面临严峻挑战。鉴于上述情况,未来我国磷酸二氢钾产业的发展重心应聚焦于创新开发,旨在推出低成本、高纯度、专业化及具有特殊用途的磷酸二氢钾产品及其衍生系列。同时,在当前尿素、磷铵等传统肥料产能过剩,及国家政策导向“减量增效”“水肥一体化”的背景下,具有特殊功能的水溶性肥料级磷酸二氢钾有望迎来良好的发展机遇^[37]。

1.5.3 磷酸铁、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂

近年来随着我国利好政策的发布,新能源汽车行业得到快速发展,市场对磷酸铁及磷酸铁锂的需求量不断增加,强有力推动了该产业的发展。随着产能不断释放,磷酸铁及磷酸铁锂产量呈持续增长态势。2022年磷酸铁产量达到67.87万t,同比增长203.1%,磷酸铁锂产量达到114.2万t。由于各地纷纷布局甚至“跨界”布局,行业整体将出现产能过剩问题。磷酸铁锂行业同质化明显,未来工艺的先进性或成降低成本、提升市场占有率的关键。

磷酸铁是当前磷酸铁锂正极材料最重要的前驱

体,此外磷酸铁还可用于制造催化剂及陶瓷等,作为营养增补剂添加在面包、饲料等产品中。磷酸铁生产工艺多样,目前主要包括钠法、铵法、铁法、肥料磷酸法、氧化铁红法、磷酸氢钙法几种工艺,这些工艺主要在原材料(磷源、铁源)、产品品质、能耗和“三废”等方面呈现出差异化^[40]。目前,市面较为成熟的磷酸铁生产路线为铁法、钠法和铵法,其本质都是磷酸+铁源,铁法磷酸铁为高纯磷酸/工业级精制磷酸+铁粉,该方法生产过程中没有副产物,且得到的磷酸铁杂质较少,但其成本较高。钠法是由工业级精制磷酸+硫酸亚铁/铁皮+液碱,最后得到磷酸铁,生产过程中会产生硫酸钠废液,如果得到的废液中硫酸钠浓度较高,还需要额外支出环保费用。铵法、钠法工艺铁源基本为钛白副产硫酸亚铁,成本上远低于铁法,其中铵法工艺由于磷酸—铵价格较低且可副产农业必需品硫酸铵,成本最低,行业应用最为广泛。

磷酸铁行业壁垒较小,核心竞争力是成本。在磷酸铁生产成本结构占比中,磷源占据主导地位,占磷酸铁生产成本的50%以上。因此,生产磷酸铁的化工一体化企业具有较高的成本优势。废水产量大是磷酸铁生产的重要问题。其中铵法产生的废水量最大,且由于含有大量铵根离子,必须配套对应的水处理工艺,可以通过母液、洗水回用等方法减少成本附加。钠法废水主要为硫酸钠,经过简单处理稀释满足国家要求后,可以直接排放。铁法废水量最少,其母液中过量的磷酸经过回用,废水量还能够进一步降低,环保压力最小。

磷酸铁锂的主流制备工艺主要有固相法和液相法两种,目前技术最成熟、市场应用最广泛的是固相法。固相法基于原料差异又可分为磷酸铁工艺、草酸亚铁工艺和铁红工艺。目前市场最主流的工艺是磷酸铁工艺,该工艺通过一次球磨、一次干燥和一次烧结实现磷酸铁锂的制备,工艺技术简单,产品能耗小,且原材料易混均匀,产品一致性好。液相法制备的磷酸铁锂电化学性能较好,但在水热过程中需加入过量的氢氧化锂,制备成本较高,同时该工艺对反应釜的温度、压力、耐腐蚀性能等要求高,大规模批量生产还存在难度,除德方纳米外,目前大部分厂家还处于研究阶段。

改善磷酸铁锂低温性能,是拓展磷酸铁锂应用的研究热点。对此,国内相关企业已经开展了大量研究,主要围绕前驱体磷酸铁掺杂、磷酸铁锂制备工艺改进、磷酸锰铁锂制备等方面展开,相信未来

在材料体系和工艺优化方面将有不断突破。此外,将低成本工业废渣,如钛白副产绿钒、硫酸烧渣、磷铁渣等^[41-43],通过创新技术“变废为宝”,转化为生产电池级磷酸铁或磷酸铁锂的原料,已经成为推动行业可持续发展的重要方向。当前,已有众多研究报道聚焦于这一领域,并取得了显著的进展和成果。四川大学磷化工团队相继开发了系列低成本磷酸铁/磷酸铁锂能源材料制备技术,开发了磷酸和废铁屑溶解结晶反应合成择优晶面磷酸铁新工艺(该工艺无蒸发浓缩,零废水排放,绿色、环保),以及高压实、高倍率磷酸铁锂制备技术,相关技术近年来与有关企业合作实施转化。

由于锰元素引入,相当条件下,磷酸锰铁锂($\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$)理论能量密度比磷酸铁锂高15%~20%,加之其具有低温、安全性优势,被视为磷酸铁锂电池的重要升级方向^[44-46]。据有关机构测算,预计到2027年全球磷酸锰铁锂的市场需求达100.4万t,对应市场空间超500亿元。磷酸锰铁锂相较于磷酸铁锂在电化学活性上稍显逊色,但可通过选择合适的锰铁比例、控制粒径及采用包覆、掺杂、补锂等手段提升其性能。由于没有标准前驱体,提高了行业技术壁垒。前驱体制备技术如能实现Mn、Fe原子级融合,将有望打破这一壁垒。随着包覆、掺杂等改性技术越发成熟,磷酸锰铁锂产业化正在加速^[45-47]。

1.5.4 六氟磷酸盐

六氟磷酸锂是锂电池产业链中核心原材料之一,是锂离子电池电解液的重要组成成分,在电解液中电导率高、电化学稳定性强,是目前全球范围内最主流的电解质品种。近年来,在全球能源结构调整和汽车产业大变革的背景下,新能源汽车产业与新型储能产业快速发展,带动锂电池需求量快速增长,而作为最广泛应用的锂离子电池电解质,六氟磷酸锂呈现高速发展的态势。根据有关数据,2023年全球六氟磷酸锂出货量增长26.1%,达到16.9万t,预计2030年全球六氟磷酸锂的需求量将达到70万t,目前全行业处于较为严重的产能过剩状态。六氟磷酸锂价格的剧烈波动主要源于上游的成本压力和供需关系的动态调整。然而,随着下游新能源行业从过去的迅猛增长逐渐步入稳定发展阶段,六氟磷酸锂的价格也有望逐步摆脱大幅度波动的局面,迈入一个更加平稳的发展轨道^[48]。

制备六氟磷酸锂的方法较多,主要分为气固反应法、有机溶剂法、氟化氢溶剂法、离子交换法和

络合物法等^[49-50]。当前,国内六氟磷酸锂生产厂商普遍倾向于采用氟化氢溶剂法作为其核心生产工艺,而各家企业在具体的工艺流程、操作细节以及技术优化上却展现出不同的特色,从而在提高生产效率、降低成本、改善产品质量等方面形成了差异化的竞争优势。六氟磷酸锂合成技术已经进入相对成熟的阶段,但其技术迭代仍在持续且速度明显加快。氟化氢溶剂法核心焦点逐渐转向了对新型磷源的探索与应用,探索更加节能、环保、高效的工艺装置与纯化技术,降低游离氟化氢和不溶物含量,提高产品质量,降低生产成本,并实现过程优化及系统集成以提高全过程的绿色度。随着对成本控制的日益重视,国内外一些企业和研究单位开始探索利用廉价的无机锂盐和六氟氢酸盐作为原料,来合成六氟磷酸锂的新技术路径^[50]。此外,新能源产业,特别是电动汽车的迅速崛起,使得废旧电池的处理与回收迫在眉睫,高效回收其中的六氟磷酸锂等材料备受关注。

此外,值得一提的是,钠离子电池凭借其工作原理与锂离子电池的相似性,在能源存储和电动汽车领域因资源丰富、成本更低的优势而展现出巨大潜力。作为钠离子电池电解质的核心成分,六氟磷酸钠凭借卓越的离子导电性和热稳定性,显著提升了电池的电化学性能。随着钠离子电池技术的持续突破和新材料研发加速,六氟磷酸钠的产业化迎来了前所未有的机遇。然而,行业仍需直面提高能量密度、延长循环寿命、降低材料成本等技术挑战以及市场的严格考验。因此,持续的研发创新是推动钠离子电池及六氟磷酸钠技术突破,引领行业发展的关键所在。

1.6 磷化物

磷化物在半导体、激光器、传感器、燃料电池、生物医学等领域都有广泛的应用,随着科技的进步,其应用前景将越来越广阔。

磷化铟(InP)是一种重要半导体材料,因其具备宽禁带结构和极高的电子极限漂移速度,在制作高频率或更短波长的电子器件方面具有独特优势,主要应用于光通信、无人驾驶、人工智能、可穿戴设备等多个领域。据有关资料,2021年全球磷化铟外延片市场销售额达到了1.04亿美元,预计2028年将达到1.62亿美元。2021年我国磷化铟市场规模为2 303万美元。磷化铟单晶生长技术和设备方面存在较高壁垒,导致全球供应商数量相对较少,主要供应商包括日本住友商事株式会社、日本

能源、美国AXT(中国生产)、法国InPact、英国WaferTech等,这些厂商占据了全球近80%的市场份额。国内企业主要有通美北京晶体技术有限公司、云南临沧鑫圆锗业股份有限公司、陕西钢杰半导体有限公司等^[51]。

磷化镓(GaP)作为一种优质的半导体材料,具有优异的电子性能和光电性能,被广泛应用于LED、激光器、太阳能电池等领域^[52]。随着全球半导体产业的不断升级和新兴应用领域的不断拓展,磷化镓的市场需求将持续增加。全球磷化镓市场主要由几家头部厂商主导,包括Lorad Chemical Corporation、Wafer Technology、西安方科新材料科技有限公司、Phostec公司和南京牧科纳米科技有限公司等^[53]。这些厂商在磷化镓的生产、研发和市场推广方面占据重要地位。

磷化铝(ALP)作为农药和杀虫剂的重要原料,在农业领域有广泛应用,还在材料制造、电子材料等领域有重要应用。2022年全球磷化铝市场规模达到11.82亿元,并预计在2028年达到12.38亿元。我国作为磷化铝市场的重要参与者,其市场规模不断扩大,2022年我国磷化铝市场规模达到4.32亿元。国内磷化铝生产企业主要分布在山东、江苏、安徽等省份^[54]。

磷化锌(Zn₃P₂)主要应用于农药、冶金、化工等领域。在农药领域,磷化锌被用作杀虫剂,具有高效、广谱的杀虫效果。在冶金和化工领域,磷化锌则用于制备其他磷化物或作为催化剂等。ALB Materials、American Elements、Lorad Chemical Corporation、Spectrum Chemical和Thermo Fisher Scientific等企业在全世界范围内拥有一定的市场份额,并在研发、生产和销售等方面具有竞争力^[55]。中国市场方面,虽然中小企业数量较多,但市场份额相对较小,实力不及龙头企业。

此外,磷化钙(Ca₃P₂)在农业领域被广泛用于制造磷肥,还在建筑、医药等领域有着广泛的应用。许多过渡金属磷化物基材料在电催化析氢等领域具有广泛研究和报道^[56-58]。随着对材料性能要求的提高,研发更高性能、更稳定的磷化物材料和改进生产工艺将成为市场发展的重要方向。

1.7 小结

综上,磷化工行业目前主要存在以下问题:产能过剩,行业整体利润率低;磷化工产品以大宗为主,精细化产品附加值低;磷矿资源稀缺且贫矿化加速,中低品位磷矿全元素利用率低;磷化工企业

技术能力弱；传统磷化工行业环保制约因素大。

2 我国磷化工产业发展趋势

2.1 磷复肥：新型肥料发展加速

全球磷复肥市场正经历一场转型，聚焦于开发旨在实现精准施肥、土壤改良与肥料使用效率显著提升的新型肥料类别，诸如水溶性肥料、缓/控释肥料及专用肥料等，这些新型肥料的市场份额预计将持续攀升。在中国，随着政府积极推动化肥与农药“减量增效”战略，一系列积极因素如水肥一体化技术的广泛推广、政策层面的强力扶持等，为水溶性肥料带来了前所未有的发展机遇，其未来增长潜力巨大。同时，缓/控释肥料凭借其既能精准匹配作物生长周期需求，又能显著提升肥料利用效率并展现环保特性的优势，正逐步成为新型肥料领域中的又一重要发展方向。此外，“生物+”、有机类、增效类肥料以及多功能肥等新型肥料也将是新的增长点^[2,59]。未来，新型肥料的发展呈现多元化、环保和智能化趋势。传统磷复肥企业唯有持续强化工艺技术创新，不断优化产品结构，方能在激烈竞争中稳占一席之地。

2.2 黄磷：节能降耗、精深加工是主旋律

黄磷生产中，优化生产工艺、提升能源利用率、减少资源消耗和废弃物排放，对于提升黄磷产业的可持续发展能力至关重要。节能降耗为首要任务，其关键抓手包括：强化能源管理、充分利用丰水电和调峰电、粉矿回收等；优化技术手段，减少泥磷，提高成品磷的一次收率、降低焦（煤）耗等；推动重电机节能改造、绿色照明、余热利用等。其次，提高副产品综合利用率和循环增效至关重要。要以循环增效的观念指导发展，使产品链之间互相联系，上下游一体化发展，与其他行业耦合发展，提高黄磷产业的整体竞争力，全面推行清洁增效的生产方式。第三，构建绿色磷化工产业链，鼓励电磷、电化、矿化、有（机）无（机）结合，规划多品种，副产品、废弃物上下游一体化的绿色磷化工产业链。最后，精细化、深加工是当前我国黄磷及其深加工工业的主要发展方向^[29]。除了传统的农药、化工和医药等领域外，黄磷的应用领域还将不断拓展。

2.3 磷酸：热法、湿法路线并存发展

磷矿禀赋特点以及市场需求多样化，决定了我国热法和湿法磷酸路线将继续并存发展。一方面，随着环保要求提高和资源利用率提升，湿法磷酸净化技术将不断进步和完善；另一方面，随着超高纯

度磷酸产品需求增长和技术进步，热法磷酸也将继续保持其竞争优势。同时，两种路线之间的互补和融合也将进一步加深，共同推动磷化工行业的持续健康发展。两种路线并存发展、有机融合，不仅能够推动工业磷酸产业健康发展，而且有助于实现资源高效利用与可持续发展^[60]。在湿法路线方面，湿法磷酸分级利用与湿法磷酸精制产业化，仍将构成推动其实现高价值、高效利用的核心驱动力。针对硫酸法湿法磷酸工艺中产生的磷石膏，加快在线无害化处理并探索资源化利用成为发展重点。硝酸法不产生磷石膏，可缓解硫资源短缺，且副产物硝酸钙市场前景好、污染小，结合我国硝酸产能过剩现状，或将成为减少磷石膏源头排放、促进绿色生产的重要选择^[61-63]。此外，依托化工园区为载体，通过“湿热结合”优化生产工艺和产品结构，从而提高整个产业链的竞争力，是一项前瞻性和创新性兼具的发展战略。

2.4 磷酸盐、磷化物：高端化、精细化、专业化

传统的磷酸盐产品往往附加值较低，市场竞争激烈，增长潜力有限。近几年全世界聚焦“减碳”，新能源、新材料发展如火如荼，为磷化工行业发展提供新的增长点，磷酸铁锂、六氟磷酸锂引领了高附加值磷酸盐产品的潮流。磷酸盐正沿着高端化、精细化、专业化的轨迹阔步前行，其领域广泛，覆盖阻燃剂、光学材料、半导体材料、新型催化剂等多个前沿领域^[1-2]。磷酸盐新材料在各行各业的开发与应用，不仅极大地拓宽了精细磷化学品的发展前景，而且持续推动着磷化工产业的科技创新步伐。同时，它们也有效地促进了磷基新材料与新能源、生物医药、食品等多个行业的深度融合与协同发展，构建跨行业、跨领域的创新生态体系。随着市场需求的多样化和个性化，新型精细磷酸盐产品将层出不穷，根据市场需求开发适应现代社会需要的各类精细和专用磷化工产品，填补国内高端专用磷化物产品的空白尤为重要。

2.5 产业模式：多联产、循环化、数字化

多联产、循环化、数字化是实现磷化工产业高质量发展的重要方向^[2]。多联产，通过原料、产品上下游一体化，磷矿、磷肥和磷酸盐生产的一体化，实现了资源的最大化利用和产业链的延伸。未来，磷化工企业将日渐趋于深化产业间的交融互促与企业间的互助合作，力求构建更为紧密无间的协同共生体系，通过强化企业间的联合行动，实现多产业、多领域的联动发展，从而有效拓宽整个磷化

工行业的边界^[2]。在此过程中,资源的优化配置与高效利用将成为核心驱动力,促进产业链上下游紧密衔接与集群化发展,形成良性循环的产业生态。在“十四五”期间,磷肥行业企业将与磷化工、氟化工、有色金属、建材等行业企业展开跨界合作,共同推进湿法磷酸精制、无水氟化氢等项目的建设。磷化工企业需要加强产业间的交叉耦合和横向多元发展,以实现多品种耦合共生和产业链的拓展延伸^[5]。

在全球环保意识普遍增强与环保标准日益严苛的背景下,磷化工产业正加速推进其循环化发展的步伐。为实现可持续发展目标,磷化工产业将绿色发展理念贯穿于生产全过程,将绿色低碳循环技术置于战略核心位置,致力于通过技术创新与升级,实现资源与能源的最大化合理利用。近年来,新能源、低碳环保技术在磷化工行业的应用不仅为行业注入了新的活力,也引领磷化工产业向更加绿色、低碳的方向迈进。未来,磷化工产业将更加注重通过降低污染排放,削减能源与资源消耗及浪费,加强废弃物资源化利用推动行业绿色转型,在资源高效利用与环境保护之间找到最佳平衡点,努力构建起完善的废弃物回收与再利用体系,为行业可持续发展奠定坚实基础。

随着互联网、大数据、5G自动化、人工智能等科学技术的不断发展和成熟,磷化工行业的数字化转型步伐显著加快并日益深化。近年来,磷化工企业纷纷引入智能制造、工业互联网等先进技术,推动生产过程的智能化改造和升级。这一举措不仅强化了数据管理与分析能力,还极大地提升了管理决策的精准度和科学性,为企业的长远发展提供了指引。同时,数字化转型还将深刻影响磷化工产业链的生态格局。它将有效促进产业链上下游企业之间的协同合作与资源高效共享,实现资源的最优配置;促进磷化工产业与其他产业的跨界融合,通过数字化手段搭建起更加完善、高效且灵活的产业链与供应链体系。随着信息技术的持续迭代,磷化工产业的数字化转型进程将进一步提速。未来,磷化工企业将在原料开采、产品生产、服务、产业协同等全链条上进行数字化转型,推动磷化工产业向智能化、网络化、服务化方向全面迈进。

3 我国磷化工产业高质量发展路径

3.1 推进中低品位磷矿高效利用,筑牢国家磷资源战略基石

随着我国磷矿资源贫化日益加剧,如何高效利

用中低品位磷矿已成为提升我国磷资源保障能力的关键所在^[10]。传统的磷矿浮选技术在面对中低品位磷矿时显得力不从心,为此需寻求更为经济高效的解决方案,以显著提升中低品位磷矿的品位,进一步扩大我国磷资源的保障范围。同时,还需深入研究高效分离与磷产品调控技术,确保磷矿资源在利用过程中价值发挥最大化。构建中低品位磷矿及磷尾矿加工新技术体系,从源头上控制磷石膏的产生,实现清洁生产。同时,加强磷矿加工过程产生的磷渣、酸渣等的高值化利用,促进磷、氟、硅等伴生元素的协同利用,真正做到“吃干榨尽”^[10]。

3.2 深耕新型磷肥开发,引领绿色农业减碳新篇章

基于农业需求,开发高效、环保的磷基新型肥料产品,是磷化工和农业共同面临的重要任务。

高纯度工业磷酸一铵以其高纯度和高效性而著称,能够迅速被作物吸收利用,从而提高磷素的利用率。水溶性低聚聚磷酸铵(APP)具有良好的水溶性和生物活性,能够更好地满足作物的生长需求。中微量元素水溶性磷酸一铵肥料富含作物生长所需的多种微量元素,能够全面促进作物的生长发育。此外,有机-无机复合磷酸铵和含聚磷酸铵的复合肥,结合了有机肥料和无机肥料的优点,具有更好的肥效和环保性能。开发这些磷基新型肥料产品,不仅能够提高作物对磷素的利用效率,降低我国磷肥使用总量,还能够减少磷矿资源的使用量,从源头上减少磷化工行业的碳排放。这不仅有助于保护生态环境,还能够促进农业可持续发展,为我国绿色农业的发展注入新的动力,同时推动磷化工行业向绿色、可持续方向转型^[10,59]。

3.2.1 含中微量元素水溶性磷酸一铵

水肥一体化技术可将水、肥料的利用率分别提高40%~60%和15%~20%,是国际公认节肥控水效能最高的现代农业技术。随着我国农作物种植规模化、集约化、现代化发展,水肥一体化技术得到快速应用和推广。目前,全国水肥一体化技术应用面积已超过1.5亿亩(1 000万hm²)。国内水溶肥种类主要包括微量元素水溶肥、中量元素水溶肥、大量元素水溶肥、含腐植酸水溶肥和含氨基酸水溶肥等^[59]。含有中微量元素的水溶固体肥、悬浮肥是较为适合我国国情且极具有发展前景的新型肥料,现已逐渐成为我国新型肥料产业的主要支撑。

四川大学基于“磷酸氨化原位整合”策略,自主开发了专用高效整合剂,突破了湿法磷酸氨化原

位螯合技术^[64-65]，创制含中微量元素水溶性磷酸一铵产品，工艺流程较传统流程大幅度缩减，水溶性磷收率由50%提高至100%，产品 w (水不溶物)下降至0.10%以下，生产成本降低20%，吨产品CO₂排放量减少50%。该技术先后在内蒙古大地云天化工有限公司、嘉施利(应城)化肥有限公司(简称嘉施利)等企业建成生产装置。产品已应用到中农集团等下游水溶肥企业，累计生产360万t新型水溶肥。

悬浮肥作为水肥一体化技术应用的配套肥料之一，在提高养分利用效率方面作用突出。利用悬浮肥可流动、可计量等特点，也可在智能施肥机上使用，根据作物、气候和土壤等实际情况，灵活调节悬浮肥配方，进一步解放劳动力，对保障我国农业绿色发展、推动智慧农业发展具有重要意义。四川大学自主研发的原位螯合技术和悬浮技术，以湿法磷酸为原料制备含中微量元素的含磷悬浮肥，可实现湿法磷酸中杂质金属离子的原位转化利用，也可制备 w (固)高达85%的氮磷钾悬浮态产品。该产品具有如下特点：产品稳定均匀，能够保证长期运输和储存，不会出现大颗粒聚集和沉降现象；生产工艺简单，产品能耗低，碳排放少，生产成本低；产品呈酸性，适用于新疆、内蒙古、甘肃、宁夏、陕西、河北、山东等大部分地区碱性土壤。

3.2.2 水溶性低聚聚磷酸铵

水溶性低聚聚磷酸铵，具有良好的水溶性和螯合特性，在提高农业磷利用率方面具有突出作用，在国外早已大规模应用(占比超过70%)，但其主要为液体产品，聚合度分布($n=1\sim 9$)宽泛。而我国由于缺乏APP制备、贮存、运输和施用服务系统，在肥料应用中占比不足1%，因此发展固体APP更适合我国国情^[66-67]。四川大学依托国家“十三五”重点研发计划课题和国家自然科学基金项目，突破了固体APP聚合度可控制备和连续生产技术，创制农业高效固体APP产品^[68-72]；该工艺流程大大缩短，生产成本降低40%，吨产品CO₂减排40%，产品聚合度分布达到国外液体APP聚合度分布($n=1\sim 9$)水平。利用该技术分别在贵州川恒化工股份有限公司、云南云天化云峰化工有限公司和嘉施利建成了5万t/a、5000t/a和3000t/a生产装置。APP产品已分别在新疆棉花、内蒙古玉米及马铃薯等3万亩(2000hm²)农田试验上表现出良好的结果，实现了减肥20%，增产5%~10%，从工业到农业全产业链磷利用率达到30%以上。

3.2.3 绿色增值磷铵

增值肥料是继缓/控释肥料、稳定性肥料、脲醛类肥料之后发明的新一代绿色高效肥料产品类型，受到国内外研究机构 and 大型肥料企业的高度关注^[26,59]。增值磷铵是将安全环保的生物活性增效载体，如腐植酸、海藻酸、氨基酸等添加到磷铵生产工艺中，通过磷酸一铵或磷酸二铵造粒工艺技术制成的一类含增效载体的磷酸一铵或磷酸二铵产品。腐植酸、海藻酸、氨基酸等增效载体与N、P、K等化肥配伍结合后，通过调控肥料养分在土壤中的释放、转化、移动、损失、固定等过程，优化肥料的供肥性，提高肥料利用率。增值磷铵与常规的磷酸一铵或磷酸二铵相比，具有减少磷固定、增加磷移动距离等效果^[73-74]。增值磷铵产品主要是增值磷酸二铵，目前我国增值磷酸二铵年产量约70万t，占磷酸二铵总产量的5%。预计未来5~10年，我国增值磷酸二铵年产量将达到500万t，占磷酸二铵总产量的1/3^[73]。

基于生物质等提取腐植酸、氨基酸、糖类活性有机物质作为增效物质制备增值肥料是重要方向。然而传统增值肥料工艺，增效载体和肥料部分分别走不同的工艺路线，且在不同的公司生产，然后再物理混配形成最终产品，具有生产成本低、工艺流程复杂、生物质等生产增效载体的原料利用率低和产品质量差等不足。因此，如何将两部分有机结合，缩短增值肥料工艺流程，降低能耗和成本，同时使生产所得的肥料产品较传统物理混配产品更加均匀、稳定性更好是需要突破的技术瓶颈。近年来，四川大学以湿法磷酸生产磷铵工艺为切入点，创新了增效载体与肥料一体化生产技术。采用湿法磷酸处理废弃玉米浆、酒糟、羽毛等生物质废物，借助酸性条件催化大分子有机质降解为小分子增效载体，随后通过固液分离获得具有小分子有机增效载体的磷酸液体和磷酸改性过的固体残留物，液相部分用于制备增值磷铵，固相部分可用于制备新型生物碳基增效磷肥产品^[75-77]。该技术协同实现了工业磷资源和废弃生物质的利用。

我国的生物质废弃物资源十分丰富，包括森林资源、农作物秸秆、禽畜粪便、生活垃圾等，每年产生生物质固废近20亿t，带来了巨大的环境压力。与此同时，我国也正面临着自然资源日益枯竭的问题。合理利用生物质废弃物不但能减少环境污染，而且有助于缓解我国资源短缺的现状，具有紧迫的现实意义和深远的历史意义。因此，将生物质

利用耦合至磷铵生产,可望突破困扰我国生物质利用和磷肥行业发展的技术瓶颈,实现工农业协同节能减排的同时占领生物质复合磷肥的技术高地,助力国家粮食安全。

3.3 推进磷化工精细化,赋能新能源行业发展

磷化工产业要实现高质量发展,必须坚定地传统的初级加工模式转型至精细化、专用化模式。当前,精细化磷化工产品的核心原料多为热法磷酸,然而,该方法存在高能耗、高污染及高投资的显著弊端。鉴于此,大力发展湿法净化磷酸技术,并逐步以湿法净化磷酸取代热法工业磷酸,已成为行业转型升级的迫切需求和必由之路。在新能源领域,磷酸铁锂等作为风能、太阳能等可再生能源的关键储能电池材料,其需求正以前所未有的速度激增。磷酸铁锂生产高度依赖于湿法净化磷酸,这进一步凸显了提升湿法净化磷酸生产技术的重要性。尽管我国湿法净化磷酸技术进步迅速,已步入工业化阶段,但与国外相比,其装置总产能仍有较大的提升空间。因此,加速推动磷化工产业向精细化、高端化转型,不仅能够有效提升磷化工产品的附加值,增强国际竞争力,更能为新能源产业的蓬勃发展提供强有力的支撑,进而在推动能源结构转型、实现碳中和目标的宏伟征程中发挥不可或缺的作用。这一转型不仅是产业自身发展的内在要求,也是响应国家绿色低碳发展战略、促进经济社会可持续发展的必然选择^[1,10]。

3.4 协同优化工-农产业链,构建工农联动绿色低碳新模式

遵循“工业-农业产业链协同优化与绿色低碳发展”的战略构想,以农业的实际需求为指引,依托磷化工领域的技术革新与产品创新,构筑“工农协同、循环低碳”的新型发展模式。这一模式打破传统有机、无机肥料生产完全割裂的局面,致力于在磷矿转化为磷肥及含磷复合肥的生产流程中,从源头上引入生物质废弃物的资源化利用技术,开发有机磷铵、碳基磷铵以及绿色智能复合肥等一系列新型环保肥料产品。此创新模式通过资源的高效整合与循环利用,大大缩短传统增值增效/有机-无机肥料工艺流程,并实现过程产物全量分级综合利用。这不仅能够有效降低肥料生产的能耗,还攻克了工业-农业系统中阻碍磷高效利用的关键难题,为“三磷”问题治理与区域生态环境保护提供了有力支持,为促进磷资源的高效利用,以及协同推动磷化工、农业等多个领域共同迈向碳中和的

目标,构建绿色、低碳、循环的经济发展模式贡献力量^[5,10]。

3.5 加强磷加工中氟的回收,促进磷氟产业协同发展

磷和氟,作为化工产业中不可或缺的原料,从其产业链中的互补性,协同发展显得尤为重要。在磷资源的加工利用过程中,氟作为伴生元素,其回收利用对于促进磷氟产业的协同发展具有重大意义。通过技术创新,优化磷酸浓缩过程,减少氟的逸出;加强磷加工过程废水、废气处理,提高氟的回收率;对氟硅酸等副产品进行深度加工,进一步拓宽产业链,不仅能够减少磷资源加工过程中氟的排放,降低环境污染,还能为氟化工产业提供稳定的原料来源,推动氟化工产品的多元化和高质量发展^[78-80]。为了实现这一目标,需要加强磷资源加工过程中氟的回收利用技术研究,完善回收利用体系,并通过政策引导和市场培育,共同开创磷氟产业繁荣发展的新局面。

4 结语

当前我国磷化工产业正处于结构调整和转型升级的关键阶段,面临着转型升级、提质增效的迫切需求。在追求高质量发展的道路上,行业面临着多重挑战,包括:磷矿资源品位下降,资源短缺问题日益严重;大宗产品如黄磷、磷酸、磷铵等产能过剩;精细化、高端化、高附加值产品种类匮乏;环境污染问题严峻,“三废”利用率不足。为了克服这些困境,通过加强技术创新和产业升级,发展磷化工新质生产力,推动磷化工产业向高端化、精细化、绿色化方向发展,是我国磷化工产业高质量发展的必由之路。为实现这一目标,需要多方合作,形成合力,做好以下几点:

(1) 加强技术创新体系建设。深入实施创新驱动发展战略,建立健全以企业为主体、市场为导向、产学研相结合的技术创新体系,着力攻克制约磷化工产业高质量发展的关键技术。鼓励企业加大研发投入,引进先进技术,开发新产品、新技术。同时,加强高校、科研机构和合作,推动科技成果的转化和应用。

(2) 优化产业结构布局。推动磷化工产业向高端化、精细化、绿色化方向发展,优化产业结构布局。加强产业链上下游企业的合作,形成协同发展的产业生态。同时,鼓励企业开展跨行业、跨领域的合作,推动磷化工产业与新能源、新材料、氟化工等其他产业的融合发展。

(3) 加强环境保护和资源节约。坚持绿色发展理念, 加强磷化工产业的环境保护和资源节约工作, 推动产业向绿色、低碳方向发展; 加强环保设施建设, 提高污染治理水平; 同时, 推广清洁生产技术, 实现产业的绿色、低碳发展。

(4) 加强政策引导和扶持。政府应发挥关键性的指挥棒作用, 通过出台一系列支持、规范磷化工行业的发展政策, 明确绿色发展的战略方向和技术路线。鼓励企业进行技术创新和升级改造, 推动企业间的兼并重组和强强联合, 提高产业集中度。构建跨部门协同作战机制, 共同研究、制定切实可行的政策, 并加大执行力度, 为磷化工产业的可持续发展提供坚实的保障。

[参考文献]

- [1] 钟艳君, 陈彦道, 王辛龙, 等. 浅析我国磷化工绿色化发展现状与趋势[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(9): 9-12.
- [2] 肖艳, 林荷程. 国内磷化工产业现状及发展展望[J]. 四川化工, 2023, 26(4): 12-15.
- [3] XU D H, ZHONG B H, WANG X L, et al. The development road of ammonium phosphate fertilizer in China[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 41(1): 170-175.
- [4] 孙志立, 牛仁杰, 黄平. 居安思危优化配置磷矿资源积极推动磷化工高质量可持续发展[J]. 肥料与健康, 2023, 50(6): 1-7.
- [5] 王辛龙, 许德华, 钟艳君, 等. 中国磷化工行业60年发展历程及未来发展趋势[J]. 无机盐工业, 2020, 52(10): 9-17.
- [6] 何珺. 工信部等八部门联手推进磷资源高效高值利用[N]. 机电商报, 2024-01-15.
- [7] 候杰, 雷琼. 我国磷矿资源开发利用现状分析[J]. 磷肥与复肥, 2024, 39(9): 29-31.
- [8] 张亚明, 李文超, 王海军. 我国磷矿资源开发利用现状[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(6): 43-46.
- [9] 国海证券. 磷矿石行业报告: 2024年供需紧张局面仍将延续[EB/OL]. (2024-03-06). <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1792787128808103361&wfr=spider&for=pc>.
- [10] 王辛龙, 许德华, 钟艳君, 等. 磷化工行业绿色、低碳、可持续发展[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(4): 刊首页.
- [11] 姚远, 井红权, 尹玉婷, 等. “双碳”背景下热法黄磷生产技术研究现状及建议[J]. 化工进展, 2024, 43(4): 2104-2116.
- [12] 江苏澄星磷化工股份有限公司. ST澄星: 江苏澄星磷化工股份有限公司2023年年度报告摘要[EB/OL]. (2024-04-13). <https://q.stock.sohu.com/cn/gg/2024/600078/57491860.shtml>.
- [13] 陈柳丫, 马兴茂, 胡崇科, 等. 黄磷生产“三废”处理与综合利用的研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(7): 37-38.
- [14] 陈杉. 黄磷渣作为原料在硅酸盐水泥熟料生产的实践[J]. 中国水泥, 2023(9): 103-105.
- [15] 王郎郎, 张韶, 费致富, 等. 黄磷生产中固废处置与资源化利用研究进展[J/OL]. 材料导报. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20240116.1206.018>.
- [16] 问立宁, 叶丽君. 我国磷化工产业现状及发展建议[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(9): 1-4.
- [17] 程正霖, 吴桐, 孙健, 等. 黄磷炉气除尘现状及发展趋势[J]. 环境工程, 2023, 41(S2): 487-492.
- [18] 袁鹏鹏, 彭朝凯, 刘成龙, 等. 湿法磷酸脱氟工艺的研究现状与发展方向[J]. 湿法冶金, 2024, 43(1): 9-14.
- [19] 武文焕, 张树云, 冯怡利, 等. 湿法磷酸净化生产工业磷酸新工艺的研究[J]. 磷肥与复肥, 2014, 29(6): 41-42.
- [20] 石通杉, 刘旭, 杨俊. 湿法磷酸净化技术研究现状及发展[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(6): 26-28.
- [21] 齐亚兵, 张思敬. 湿法磷酸净化技术研究新进展及应用现状[J]. 应用化工, 2022, 51(9): 2798-2804.
- [22] 高永峰. 我国磷化工行业40年的辉煌成就及发展趋势[J]. 磷肥与复肥, 2018, 33(12): 23-26.
- [23] 王莹, 方俊文, 李忠绪. 2022年我国磷复肥行业运行情况及发展趋势[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(6): 1-8.
- [24] 王莹, 方俊文, 李博, 等. 2021年我国磷复肥行业运行情况及发展趋势[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(8): 1-8.
- [25] 中国磷复肥工业协会. 2023年中国磷复肥行业年报[R]. 北京: 中国磷复肥工业协会, 2024.
- [26] 赵秉强, 袁亮. 我国绿色高效化肥产品创新与产业发展[J]. 植物营养与肥料学报, 2023, 29(11): 2143-2149.
- [27] 孙志立, 黄平, 问立宁, 等. 我国精细磷酸盐产业的现状及发展的重点和方向[J]. 肥料与健康, 2021, 48(1): 6-9.
- [28] 钟本和, 张志业, 陈彦道, 等. 关于几种高端磷酸盐品种的介绍[J]. 化肥设计, 2018, 56(3): 4-7.
- [29] 姚之琦, 孙志立, 问立宁. 我国黄磷及精细磷酸盐生产的困境和发展机遇[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(11): 1-3.
- [30] 庞士花. 工业磷酸一铵国内外研究现状[J]. 广东化工, 2016, 43(10): 129.
- [31] 舒艺周, 马航, 张恒, 等. 工业磷酸一铵滤渣综合利用技术研究现状与建议[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(11): 34-37.
- [32] 阙仁江, 赵升和. 工业磷酸一铵生产工艺的优化[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(2): 20-22.
- [33] 罗建洪, 李军, 王英豪, 等. 磷酸二氢钾市场供给与需求研究[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(1): 13-15.
- [34] 佚名. 我国磷酸二氢钾产量逐渐增长 市场集中度有望不断提升[EB/OL]. (2024-05-10). <http://www.newsijie.com/chanye/huangong/jujiao/2024/0509/11342862.html>.
- [35] 汪朝强, 唐浩, 明大增, 等. 磷酸二氢钾生产方法现状及发展前景[J]. 无机盐工业, 2017, 49(6): 7-11.
- [36] 吴俊虎, 杨秀山, 许德华, 等. 磷酸二氢钾生产工艺研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(1): 21-25.
- [37] 吴宇川, 何兵兵, 薛绍秀, 等. 磷酸二氢钾的制备与应用研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2017, 32(2): 30-34.
- [38] 罗建洪, 李军, 王英豪, 等. 磷酸二氢钾生产方法的发展趋势[J]. 磷肥与复肥, 2012, 27(3): 8-9.
- [39] 李敬, 刘安荣, 王振杰, 等. 湿法磷酸制备磷酸二氢钾的工艺条件研究[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(7): 40-43.
- [40] 杨春梅, 黎晓彬, 刘鲠, 等. 磷酸铁锂正极材料项目节能减排分析[J]. 山东化工, 2023, 52(12): 190-192.
- [41] 李紫金. 利用磷铁渣共沉淀法制备电池级磷酸铁的研究[J]. 化工设计通讯, 2024, 50(5): 12-14.

- [42] 郭纪岐,秦安瑞,姚耀春,等.黄磷副产磷铁渣制备电池级磷酸铁[J].有色金属工程,2023,13(8):9-15.
- [43] 李斌德,王碧侠,袁文龙,等.钛白副产硫酸亚铁制备电池级磷酸铁[J/OL].化工进展. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-0152>.
- [44] 詹皓博,刘世琦,王勤,等.锂离子电池磷酸锰铁锂正极材料研究进展[J].稀有金属,2023,47(12):1669-1688.
- [45] 文志朋,潘凯,韦毅,等.磷酸锰铁锂正极材料改性研究进展[J].储能科学与技术,2024,13(3):770-787.
- [46] 刘帅杰,孙妍,邓子昭.磷酸锰铁锂正极材料研究进展[J].化工矿物与加工,2024,53(4):24-32.
- [47] 王彦强,柯君雄,王鏖,等.磷酸锰铁前驱体的研究进展[J].化工管理,2023(25):138-141.
- [48] 佚名.EVTank:2023年全球六氟磷酸锂出货量增长26.1%达到16.9万吨[EB/OL].(2024-02-02).<https://baijiahao.baidu.com/s?id=1789746107194449153&wfr=spider&for=pc>.
- [49] 李玉芳,伍小明.我国六氟磷酸锂合成技术研究进展[J].精细与专用化学品,2022,30(5):8-10.
- [50] 杨林.锂离子电池电解质六氟磷酸锂合成技术现状及发展趋势[J].焦作大学学报,2018,32(1):98-100.
- [51] 王明.磷化铜半导体材料市场发展现状[EB/OL].(2019-12-13).<http://www.wdsk.net/cygc/article/3000.html>.
- [52] 陈坚邦,钱嘉裕.磷化镓材料市场前景[J].稀有金属,2000(5):373-377.
- [53] 鸿晟信合研究室.全球及中国磷化镓(GaP)多晶行业运营态势及发展趋势研究报告2023-2029年[EB/OL].(2023-07-12).https://www.sohu.com/a/697060891_120675139.
- [54] 佚名.全球及中国磷化铝市场调研[EB/OL].(2023-07-17).<https://www.shangyexinzi.com/article/9916902.html>.
- [55] 大大44.2022-2028全球高纯磷化锌行业调研及趋势分析报告[EB/OL].(2022-09-23).<https://baijiahao.baidu.com/s?id=1744730338915447756&wfr=spider&for=pc>.
- [56] 李舟,周维创,虞梦雪,等.黑磷光催化研究进展[J].聊城大学学报(自然科学版),2024,37(2):50-61.
- [57] 刘卉,杨牛娃,马梦圆,等.金属基磷化物纳米材料制备与电催化应用研究进展[J].材料导报,2024,38(8):5-21.
- [58] 高岩峰,贾少培,刘奇鹏,等.金属磷化物在电解水制氢中的应用研究进展[J].工业催化,2024,32(1):1-13.
- [59] 丁文成,何萍,周卫.我国新型肥料产业发展战略研究[J].植物营养与肥料学报,2023,29(2):201-221.
- [60] 梅毅,聂云祥,谢德龙,等.磷化工行业高质量发展是“双碳”目标的必然要求[J].磷肥与复肥,2023,38(7):刊首页.
- [61] 杨站平,王欣,王长锐,等.硝酸分解磷矿的工艺条件研究[J].磷肥与复肥,2014,29(1):27-29.
- [62] 肖勇,杨秀山,许德华,等.硝酸法处理中低品位高镁胶磷矿技术研究[J].无机盐工业,2022,54(1):71-76.
- [63] 苏殊,许德华,李朝荣,等.硝酸法磷酸脱氟工艺研究[J].无机盐工业,2021,53(9):24-29.
- [64] XU D J, WAN J L, XU D H, et al. Chelation of metal ions with citric acid in the ammoniation process of wet-process phosphoric acid[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020, 98(3):665-675.
- [65] 许德华,苏殊,张志业,等.一种水溶性磷酸一铵的生产方法:CN202010455228.5[P].2021-12-07.
- [66] 王辛龙.聚磷酸铵具有可控制备、水解规律[J].中国农资,2018(26):5.
- [67] 许德军,钟本和,张志业,等.水溶性聚磷酸铵的制备及应用研究进展[J].化工进展,2021,40(1):378-385.
- [68] YANG J X, XIE W J, KONG X J, et al. Reactive extrusion of ammonium polyphosphate in a twin-screw extruder: polydispersity improvement [J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2018, 133:58-65.
- [69] JI L M, ZHANG W J, XIE W J, et al. Selective adsorption and precipitation of pyrophosphate from water-soluble ammonium polyphosphate by calcite [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10:108893.
- [70] JI L M, YUAN H B, XU D H, et al. Precipitation and hydrolysis of water-soluble ammonium polyphosphate on calcite surface depend on the number of P species[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 656 (PA): 130331.
- [71] JI L M, REN G K, XU D H, et al. Selective adsorption of various phosphorus species coexistence in water-soluble ammonium polyphosphate on goethite: Experimental investigation and molecular dynamics simulation [J]. Chemosphere, 2022, 307(P2): 135901.
- [72] YANG J X, KONG X J, XU D H, et al. Evolution of the polydispersity of ammonium polyphosphate in a reactive extrusion process: Polycondensation mechanism and kinetics[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 359:1453-1462.
- [73] 赵秉强.增值肥料概论(精)[M].北京:中国农业科学技术出版社,2020.
- [74] 赵秉强.传统化肥增效改性提升产品性能与功能[J].植物营养与肥料学报,2016,22(1):1-7.
- [75] 原一帆,何福多,许德华,等.湿法磷酸酸解玉米芯的动力学研究[J].应用化工,2023,52(8):2326-2330.
- [76] 何福多,原一帆,周小厚,等.湿法磷酸原位酸解废弃羽毛制备含氨基酸磷酸一铵[J].无机盐工业,2023,55(10):100-105.
- [77] ZHOU X H, XU D H, YAN Z J, et al. Production of new fertilizers by combining distiller's grains waste and wet-process phosphoric acid: Synthesis, characterization, mechanisms and application [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 133081.
- [78] 何宾宾,傅英,张儒学,等.湿法磷酸中伴生氟的赋存形态与回收现状及展望[J].磷肥与复肥,2023,38(12):30-36.
- [79] 刘帅杰.磷、氟化工产业的协同发展研究[J].现代化工,2024,44(3):1-4.
- [80] 张存康,严达攀,徐明成.湿法磷酸生产中萃取尾气氟资源回收利用[J].磷肥与复肥,2024,39(2):31-33.