

硅热法提磷热力学分析与试验^①

程晓宇^{1,2}, 庞建明², 李石稳^{1,2}, 赵志民², 刘飞²

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 中国钢研科技集团有限公司 资源应用与合金材料事业部, 北京 100081)

摘要: 采用硅热法提取黄磷, 通过热力学计算, 明晰了硅热法提磷的主要化学反应以及反应吉布斯自由能, 并通过实际试验验证了工艺流程的可行性。结果表明, 硅热法提磷主反应为: $2(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{Si} + \text{SiO}_2 = 2\text{P}_2(\text{g}) + 6\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; 真空度对反应起正向作用, 反应体系压强越低, 反应吉布斯自由能越小, 硅热还原反应越容易发生; 提高温度可促使反应正向进行, 相同温度下适当延长还原时间, 可提高反应还原率; 常压下 1 250 °C 反应 2.5 h, 硅热法提磷可得到纯度 95.03% 的粗磷(黄磷), 干渣残磷量为 1.45%。硅热法制备黄磷过程中采用硅质还原剂, 避免了焦炭的使用, 符合低碳发展战略。

关键词: 磷化工; 黄磷; 硅热法; 热力学计算; 还原率; 工业硅

中图分类号: TQ126.3

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.06.0024

文章编号: 0253-6099(2023)06-0112-04

Thermodynamic Analysis and Testing of Phosphorus Extraction by Silicothermic Process

CHENG Xiaoyu^{1,2}, PANG Jianming², LI Shiwen^{1,2}, ZHAO Zhimin², LIU Fei²

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 2. Resource Application and Alloy Materials Division, China Iron and Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: A silicothermic process was adopted to extract phosphorus, and the main chemical reactions and Gibbs free energy were clarified by thermodynamic calculation. The feasibility of the process was then verified by performing practical experiments. The main reaction of silicothermic process for phosphorus extraction is as follows: $2(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) + 5\text{Si} + \text{SiO}_2 = 2\text{P}_2(\text{g}) + 6\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. The vacuum degree can promote the reaction to proceed in the forward direction, and a reaction system with lower pressure can lead to smaller standard Gibbs free energy of the reaction, leading to silicothermic reduction reaction occurring much easier. Increasing temperature can promote the reaction to proceed in the forward direction, and prolonging reduction time properly at the same temperature can improve the reduction rate of the reaction. After a reaction at 1 250 °C for 2.5 h under normal pressure, rough phosphorus (yellow phosphorus) with purity of 95.03% can be obtained by adopting silicothermic process, and the content of residual phosphorus in the dry slag is 1.45%. It is shown that using siliceous reductant in the silicothermic process for preparing yellow phosphorus can avoid the usage of coke, which conforms to low-carbon development strategy.

Key words: phosphorus chemical industry; yellow phosphorus; silicothermic process; thermodynamic calculation; reduction rate; industrial silicon

磷是一种难以再生的非金属矿产资源^[1], 广泛应用于磷化工以及新能源产业^[2]。我国黄磷生产过程能耗较高^[3-4], 在当前“双碳”战略背景下, 磷化工企业属于重点排控企业^[5]。利用电炉制备黄磷过程中产生大量黄磷尾气、含磷废渣以及磷泥^[6-7], 存在严重环

境问题。

学者们对电炉法制磷的基础理论开展了大量研究工作, 但对提磷基础工艺研究较少。为改善提磷工艺, 本文通过计算和分析硅热法还原磷矿粉的热力学, 研究工艺参数对硅热法提磷效果的影响, 以期对硅热法

① 收稿日期: 2023-06-07

基金项目: 承德国家可持续发展议程创新示范区建设科技专项(202206F005)

作者简介: 程晓宇(1996—), 男, 山西大同人, 硕士研究生, 主要从事冶金资源综合利用。

通信作者: 庞建明(1980—), 男, 山东寿光人, 博士, 正高级工程师, 主要从事冶金固废资源高效利用、微波应用技术。

提磷工艺的开发提供参考。

1 试验

1.1 试验原料及设备

试验所用磷矿石主要成分见表1, 磷矿石 XRD 图谱如图1所示。由图1可知, 磷矿石主要物相为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 以及 SiO_2 , 由于 Fe、Al 元素含量较低, 特征峰不明显。

表1 磷矿石主要化学成分(质量分数) %

P_2O_5	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	As ¹⁾	Cr ¹⁾
34.18	1.62	0.95	0.66	48.17	4.41	30.70	35.20

1) 单位为 g/t。

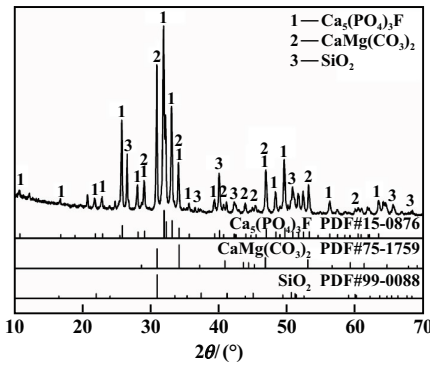


图1 磷矿石 XRD 图谱

试验用工业硅 Si 含量大于 99%。

试验设备为真空管式炉, 坩埚材质为刚玉坩埚。

采用 XRD(日本 Rigaku Ultima IV) 分析磷矿粉以及硅热还原反应干渣物相, 采用 ICP-OES(美国 Agilent 5110(OES)) 测定磷矿粉以及硅热还原干渣的残磷量。

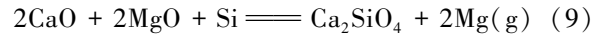
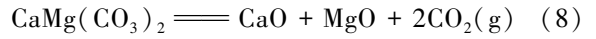
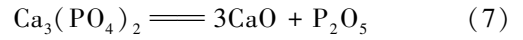
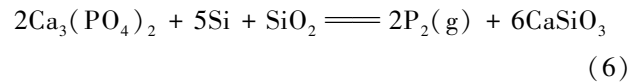
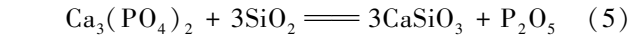
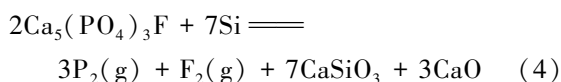
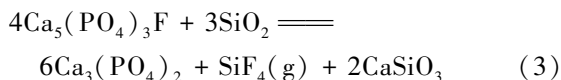
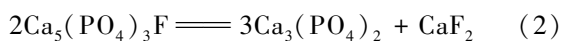
磷矿还原率 η 通过式(1)计算:

$$\eta = \frac{m_0 w_0 - m_1 w_1}{m_0 w_0} \times 100\% \quad (1)$$

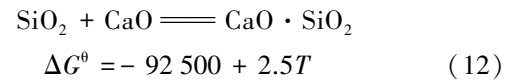
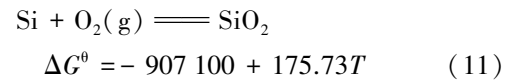
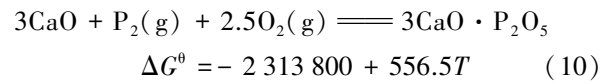
式中 η 为磷矿还原率, %; m_0 、 m_1 分别为入炉生球、烧后干渣质量, kg; w_0 、 w_1 分别为生球磷、干渣中磷的含量, %。

1.2 硅热法还原磷矿粉的热力学原理

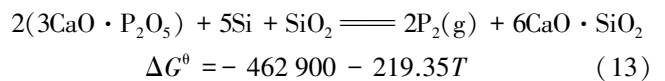
硅热法提磷过程中体系可能发生的化学反应如下:



文献[8]发现, 在无其他添加剂的条件下, 反应(2)在 1 174 °C 发生脱氟反应, 生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaF_2 。反应(3)在 1 600 °C 时 $\Delta G > 0$, 反应不能发生, 但氟在 400 °C 以 SiF_4 形式脱离氟磷酸钙, 后自发转变为 SiF_4 气体逸出^[9]。反应(4)在温度高于 1 130 °C 时 $\Delta G < 0$ 。反应(5)在温度 2 327 °C 时 $\Delta G \leq 0$ 。反应(7)在温度 2 727~3 327 °C 时 $\Delta G < 0$ 。反应(8)首先发生类似 MgCO_3 热解的反应, 然后主要是 CaCO_3 的分解过程, 对应温度分别约为 500 °C 和 800 °C^[10-11]。反应(9)在硅热还原反应区间 $\Delta G < 0$, 同二氧化钙与氧化钙造渣生成硅酸钙相同^[12], 故硅热法提磷的主反应如下:



由式(10)~(12)可确定硅热法提磷最终反应及反应吉布斯自由能如式(13)所示, 可知该反应可以进行。



1.3 硅、磷与氧还原能力比较

硅、磷氧化反应及其标准生成吉布斯自由能见表2, 本文热力学数据均参考文献[13]。根据单质 P、Si 与 1 mol O_2 生成 P_2O_5 和 SiO_2 反应的标准吉布斯自由能随温度变化的关系式, 绘制出 ΔG^0 -T 关系曲线见图2。

表2 硅磷氧化反应的标准吉布斯自由能

化学反应式	适用温度范围/K	$\Delta G^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s})$	298~1 685	$\Delta G^0 = -907\,100 + 175.73T$
$\text{Si}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s})$	1 685~1 996	$\Delta G^0 = -946\,350 + 197.64T$
$2\text{P}_2(\text{g}) + 5\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{g})$	631~1 973	$\Delta G^0 = -3\,156\,000 + 1\,010.9T$
$0.5\text{P}_2(\text{g}) + 0.5\text{O}_2 = \text{PO}(\text{g})$	298~1 973	$\Delta G^0 = -77\,800 - 11.5T$
$0.5\text{P}_2(\text{g}) + \text{O}_2 = \text{PO}_2(\text{g})$	298~1 973	$\Delta G^0 = -385\,800 + 60.25T$

由图2可见, 2个反应 ΔG^0 均随温度升高而增加, 在整个温度段, 生成 SiO_2 的 ΔG^0 恒低于生成 P_4O_{10} 的

ΔG^θ ,故 SiO_2 稳定性大于 P_4O_{10} ,硅可作为磷的还原剂将磷从磷矿石中还原出来。

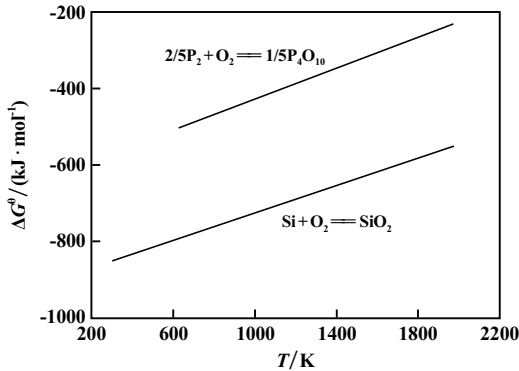


图2 SiO_2 、 P_4O_{10} 标准吉布斯自由能与温度关系曲线

1.4 真空条件下硅热还原提磷的热力学

Si 的熔点为 1 685 K, SiO_2 熔点为 2 000 K,且压强不改变熔点,因硅热还原主反应中 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 、Si、 SiO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 均为固态,取其活度 a 为 1,计算得到反应标准吉布斯自由能:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left(\frac{p^p}{p^\theta} \right)^2 \cdot \left[\frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^6}{a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}^6 \cdot a_{3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}} \right] \quad (14)$$

式中 $\Delta_r G_m^\theta$ 为标准吉布斯自由能; R 为理想气体常数; T 为温度; a 为活度; p^p 为磷蒸气分压,Pa; p^θ 为标准态压力,100 kPa。

考虑体系压强分别为 1.013 25、10.132 5、101.325、1 013.25、10 132.5、101 325 Pa 时, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 的两个分解阶段温度均低于 1 000 $^\circ\text{C}$ ^[11],故设 p^p 等于体系的压强,则硅热提磷还原反应吉布斯自由能随温度变化如图 3 所示。

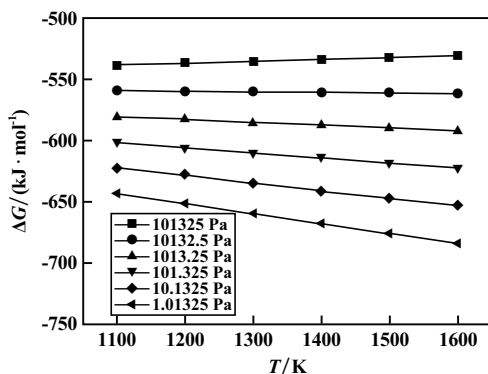


图3 不同体系压强下反应的 ΔG - T 曲线

同一温度、真空条件下硅热还原反应的吉布斯自由能恒低于标准态,且反应的吉布斯自由能随着体系压强降低而减小,故提高真空度、升高反应临界温度均

有利于硅热还原反应的进行。

1.5 试验方案

将磷矿粉、硅质还原剂(工业硅)细磨至 0.15 mm,混合均匀,经造球处理后烘干,将干燥后的生球放入真空管式炉中,设定温度参数以及相应的保温制度,期间通入氮气保护,保温过程中通过冷凝反应生成的磷蒸气收集黄磷,样品随炉冷却,冷却后检测球团残磷量。

2 试验结果与分析

反应后干渣形貌见图 4(a)。干渣形貌与生球形貌无异,表明反应为固相反应,干渣呈蜂窝状疏松结构,证明磷以磷蒸气形式逸出表面。试验收得黄磷见图 4(b),它在冷水中外观为淡黄色固体,加热呈可流动液态,空气中常温下可燃烧。收得黄磷在苯中含量达 95.03%,不溶物含量在苯中为 4.97%,磷含量 0.03%。

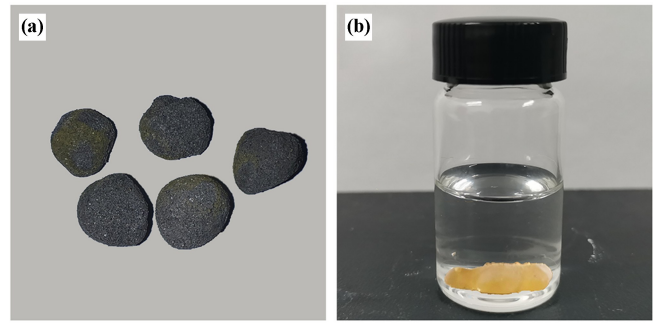


图4 反应干渣及黄磷图

通过试验发现,硅热还原制备黄磷受反应温度、保温时间以及体系压强等因素影响。不同条件下试验结果见表 3。结果表明,提高温度有利于反应进行,可促使 P 的还原,但此时残磷量高;通过调低压强、延长保温时间,可一定程度上提高反应还原率、降低残磷量。相同温度以及相同保温制度下,真空度越高,磷还原率越高,渣中残磷量越低,该结果与热力学规律相符。硅热法提磷与碳热还原规律相似,升高还原温度及延长保温时间均可提升磷还原率及磷挥发率^[14]。

表3 不同试验条件下试验结果

焙烧温度/ $^\circ\text{C}$	保温时间/t	体系压强/ Pa	还原率/%	渣中残磷量/%
1 150	2.5	101 325	84.03	2.34
1 250	1.5	101 325	81.92	2.45
1 250	2.5	101 325	90.11	1.45
1 250	2.5	100	92.49	1.10
1 250	2.5	200	93.45	0.96

图 5 为常压下 1 250 $^\circ\text{C}$ 反应 2.5 h 后干渣的 XRD 图谱。对比图 1 可知,硅热还原反应后,原有物相 SiO_2 相

消失, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 以及 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 主峰消失, 但仍有 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 相存在; 渣相中出现新相 CaSiO_3 (Wollastonite)、 CaSiO_3 (Cyclowollastonite)。

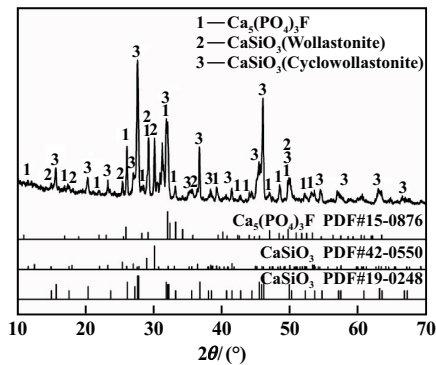


图5 干渣 XRD 图谱

3 硅热法提磷特点浅析

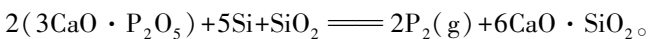
相较于传统电炉法提磷, 硅热法提磷直接采用磷矿粉, 对磷矿中磷含量、杂质含量要求较低, 可直接采用中低品位磷矿提磷, 有效提升磷矿利用率。

硅热法提炼磷的温度仅 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$, 较电炉法冶炼温度低 $200\sim 300\ ^\circ\text{C}$, 能耗有所降低。通过实际试验, 验证了硅热法提磷的可行性, 试验过程中观测到磷蒸气逸出, 收集到的粗磷经初步漂洗纯度达 95.03% , 产物基本不含杂质, 收得率高。常压下 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 反应 $2.5\ \text{h}$, 干渣残磷量为 1.45% 。

硅热法提磷采用硅质还原剂而不是碳还原剂, 一定程度减少了碳排放, 符合绿色发展要求。硅热法提磷可通过外场静态加热, 反应为固相反应, 烟气处理较传统方法有很大优势, 减少能耗。

4 结 论

1) 硅热法提磷主要发生如下反应:



2) 真空度对反应起正向作用, 体系压强越低, 反应吉布斯自由能越小, 反应越容易进行。

3) 提高温度可促使反应正向进行; 相同温度下, 适当延长还原时间可提高反应还原率; 真空度越高, 反应效果越好。常压下 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 反应 $2.5\ \text{h}$ 硅热法提磷, 可得到纯度 95.03% 的粗磷, 干渣残磷量为 1.45% 。

4) 硅热法制备黄磷过程中采用硅质还原剂, 避免了焦炭的使用, 符合低碳发展战略。

参考文献:

- [1] 李婷婷, 张延安, 吕国志, 等. 钛白废酸直接浸出含钒钢渣基础实验研究与机理分析[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4): 104-108.
- [2] 于建国, 张 婷. 落实“双碳”战略, 磷化工大有可为[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(8): 3-5.
- [3] 陈善继. 我国黄磷产业现状及发展方向综述[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2006(4): 10-20.
- [4] 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.
- [5] 孙志立, 黄 平, 牛仁杰, 等. 碳达峰、碳中和背景下磷化工产业绿色低碳节能减排的研究与探讨[J]. 肥料与健康, 2022, 49(2): 8-12.
- [6] 田 萍, 徐 兵, 张琦弦, 等. 电炉生产黄磷的能耗分析与节能潜力[J]. 化工进展, 2009, 28(增刊): 94-97.
- [7] 孙志立. 电热法制磷[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [8] 孙永升, 栗艳锋, 王定政, 等. 氟磷灰石还原过程热力学分析[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(6): 875-880.
- [9] 曹任飞, 李 银, 夏举佩, 等. 氟磷灰石碳热还原过程及动力学研究[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(2): 372-379.
- [10] 郭小水. 轻烧白云石粉料碳化法制备氧化镁[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [11] 章佳豪, 郁青春, 杨 斌, 等. 白云石热分解动力学机理探究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(12): 55-61.
- [12] 张元源. 硅热法炼镁动力学分析及工艺优化[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [13] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [14] 谢淑芳, 黄 润, 伍秦至, 等. 还原温度和保温时间对中低品位磷矿真空碳热还原的影响[J]. 矿冶工程, 2021, 41(5): 107-110.

引用本文: 程晓宇, 庞建明, 李石稳, 等. 硅热法提磷热力学分析与试验[J]. 矿冶工程, 2023, 43(6): 112-115.