

泥磷的处理方法研究

黄小凤, 马仲明, 宁平, 马兴良, 高慧敏

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650093)

[摘要] 针对当前泥磷处理方法单一、污染严重的现状, 分析比较了几种泥磷处理方法的优缺点, 提出了经济有利和环境友好的从泥磷中制取次磷酸钠的方法。

[关键词] 泥磷; 处理技术; 次磷酸钠

[中图分类号] TQ126.3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2005)11-0091-03

随着磷化工的发展, 泥磷的产生量逐年增加, 其堆存引发的环境问题日益突出; 泥磷中还含有10%~50%的元素磷, 若不予回收或处理, 则将造成资源的极大浪费。如何妥善有效地处理或处置这种含磷有害物, 已是迫在眉睫的问题。

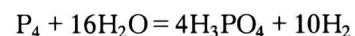
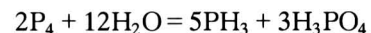
1 泥磷的处理方法

1.1 电炉制磷系统自身回收

电炉制磷系统自身回收是从污染源头减量化处理的一类方法。

1.1.1 在制磷生产中加强漂洗回收 即严格控制磷精制过程, 减少泥磷量, 并回收来自预成槽和受磷槽的泥磷。在云南昆阳磷肥厂进行的对比实验表明, 漂洗黑磷时向精制槽中加入碳酸氢铵能把漂洗时间从7d缩短到2~4d, 并能显著减少泥磷量, 但受磷槽的腐蚀会加剧。文献[1]指出, 用75~100℃下蒸煮0.5h, 55~60℃下漂洗的方法, 可能回收磷的质量分数低于70%的泥磷中80%的磷。

1.1.2 泥磷返回电炉再循环 将泥磷循环返回电炉制磷系统, 使磷再次升华后冷凝回收, 但试验发现, 在高温或催化剂存在下, 磷与炉料中水分或其他成分会发生以下反应:



反应产物为磷酸及少量磷化氢和氢气, 使一部分磷被消耗, 且生成的磷酸还会进一步形成泥磷; 由于泥磷的存在降低了磷炉上层物料的透气性, 对工艺过程产生不利影响。为防止水将磷氧化, 虽可采取将泥磷预先脱湿或改进脱湿泥磷加入磷炉的条件, 但吨磷能耗较高, 且由于带入大量水分, 会严重影响电炉的稳定操作。

1.2 直接法提取黄磷

直接法提取黄磷是把污染物中的有用元素磷提取出来, 达到消除污染的目的。常见的方法包括蒸馏法、重力法和过滤法。

1.2.1 蒸馏法 分为高温蒸馏和气体加压蒸馏。

高温蒸馏。将泥磷加热到高温, 使磷升华, 并冷凝出纯磷, 但因为磷蒸气会与水相互作用形成磷化氢和氢, 有导致装置爆炸的危险; 磷化氢进一步氧化成磷酸, 又会加剧设备的腐蚀。为防止磷蒸气和水反应, 可采取分级蒸馏, 即泥磷经过滤后, 在100℃下脱水, 在330℃下蒸馏出磷; 但该法操作复杂, 处理量小。

气体加压蒸馏。将泥磷置于蒸馏缸中, 用热气

[收稿日期] 2005-04-08; **修回日期** 2005-07-13

[基金项目] 云南省自然科学基金资助项目(2003B0007Q); 云南省教育厅科学研究基金资助项目(03Y256D)

[作者简介] 黄小凤(1972-), 女, 广西全州县人, 昆明理工大学讲师

鼓泡加热和蒸出磷。通常采用过热水蒸气作为热载气。用高压蒸馏法可使蒸馏过程的磷蒸气单耗从180 kg降低到35~40 kg,蒸出的磷质量高,但生产强度低、水蒸气单耗高,磷蒸气与水之间反应引起的设备腐蚀加剧。为了降低热量单耗,可采用石蜡作为载热体或使泥磷蒸发预先脱水,再用水蒸气蒸馏出磷,这样,蒸馏强度可提高5倍,但脱水的蒸馏残渣难以处置。

1.2.2 重力法 重力法的实质是利用离心力的作用从泥磷中分离出磷。当分离因子 $>5\ 000$ 时,泥磷分层成磷、残渣泥磷和固体杂质的悬浮物三相。其提取磷的效率与泥磷粘度有关,为了降低粘度,可采用预先将泥磷与NaOH溶液或木质磺酸盐溶液或其它混合物混合。若采用离心机过滤,钢制筛网作为过滤支架,当分离因子大约为2 000时,磷的提取率可达98%,纯磷符合ГОСТ标准,但在运行过程中过滤介质的可透性下降很快。

表1 泥磷过滤实验结果

Table 1 Results of filtration phosphorus sludge

操作条件			试验结果		
过滤压力/MPa	过滤温度/℃	过滤强度/ $\text{kg}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$	吨磷助滤剂耗量/kg	滤后磷质量分数/%	渣中磷质量分数/%
0.3~0.35	70~80	150~400	4~42 (与泥磷含量有关)	>99.96 (二硫化碳中)	40~61

此外,用两级加热闪蒸提磷的工艺,可回收泥磷中蒸发水带出的热量,使能耗显著降低,避免了直接加热引来的管道阻塞问题^[2],便于扩大规模。但仍存在泥磷处理时间长,残渣清理的劳动强度大及装置投资大的缺点。

1.3 间接法提取黄磷

间接法提取黄磷是将磷元素转化为含磷化合物,回收高价值的产品,消除污染。常见有热化学法和用泥磷制备磷化工产品。

1.3.1 泥磷制酸 将富泥磷在特殊炉中燃烧、吸收为磷化工生产的重要产品——磷酸,为工业上较成熟的规模化处理泥磷的方法。但存在将粘稠的泥磷喂进燃烧室的连续性、稳定性差和泥磷酸质量差的两大缺点。

回转炉燃烧法。将泥磷加入回转的管状炉,泥磷沿着衬里表面分布开来,在过剩空气中燃烧,泥磷中所含水分足够生成的 P_2O_5 水化为磷酸,泥磷矿物残渣中磷的质量分数25%,可用作肥料。但泥磷中磷未能充分燃烧,操作过程中炉衬严重损坏。

重力法分离泥磷的主要缺点是由于磨损,离心机检修频繁;泥磷残渣中含2.5%~7%的磷必须进一步脱除,才能消除泥磷的二次污染。

1.2.3 过滤法 南化公司磷肥厂曾采用真空过滤法回收富、次泥磷,用板框过滤对贫泥磷脱水,将真空过滤和板框过滤产生的滤饼掺和烧制泥磷酸。真空过滤的温度一般为80℃、真空度为68~82 kPa,磷回收率82%~84%,滤饼含磷20%~30%,处理后滤饼含水35%~55%,滤出水清亮,可满足循环使用的要求。泥磷和滤渣的移送和滤布的清理更换时易发生泥磷燃烧现象,危险性大,此外,滤布还易发生穿滤现象。

云南昆阳磷肥厂曾使用Founder过滤机对泥磷过滤进行了中试,实验数据列于表1。该法的优点是操作安全,滤后磷的纯度高;不足之处是渣中含磷量过高,低含量泥磷的助滤剂耗量过大。

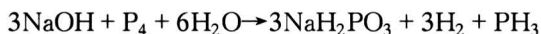
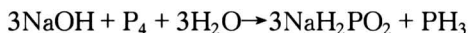
锥形炉燃烧法。泥磷燃烧采用带有衬里的锥形炉,为了强化燃烧,防止炉衬损坏,让泥磷在固定式斜面上燃烧,膜厚 $\leq 5\ \text{mm}$ 。用旋转分配器将泥磷送入炉内,分布在衬里表面上。控制空气过剩系数为2~8,泥磷燃烧过程的强度可从40 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 提高到70 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,热泥磷的流动膜可保护衬里不受损坏;但磷酸质量差,磷的低级氧化物含量高,只适用于 $w(\text{P}) < 40\%$ 的泥磷。

双层锥形炉燃烧法。为了处理磷含量低的泥磷,列宁格勒国立化工科学研究所开展了装有燃烧室的双层锥形炉燃烧泥磷的中间试验^[3]。夹层内燃烧天然气,当炉内温度从538℃上升到815℃时,炉内会产生所谓“蒸气垫”效应,使粘在炉壁上的大部分泥磷脱落,于是燃烧过程主要不是在薄膜条件下进行,而是在泥磷形成的液滴沿器壁下落的过程中完成,这样导致整个炉内燃烧状况恶化,一方面未燃烧的泥磷落入炉渣中,另一方面使磷酸中低价酸的质量分数增加到0.7%。

1.3.2 制取磷的其他化合物 采用合适的反应剂与泥磷起化学反应,然后分离杂质与所需产品。其优

越性在于：不论泥磷中的磷含量是多还是少，都可用此法进行处理；可视工艺条件确定所需产品的纯度。

次磷酸钠或亚磷酸钠。利用氢氧化钠或氢氧化钙与磷反应生成次磷酸钠及磷化氢的原理，其主要反应式为：



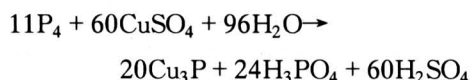
氧化还原反应过程比较复杂，根据反应条件的不同，约 30% 以下的磷以磷化氢形式与氢气一起逸出，送下一工序燃烧后制取纯磷酸；70% 的磷则以掺杂的亚磷酸盐和次磷酸盐的混合物沉淀出来，与固体杂质过滤分离。但泥磷制取次磷酸钠的实验表明，强烈反应会产生泡沫，可能导致物料泼溅，逸出磷化氢增加了发生火灾和爆炸的危险性。

产物是次磷酸盐或亚磷酸盐视 OH^- 根与磷的摩尔比而定，如要制取主要产物为亚磷酸盐产物，摩尔比应大于 1.5，在 90~100 °C 和强烈搅拌下用 NaOH 溶液处理泥磷。

聚磷酸钠。文献 [4] 研究了亚磷酸钠聚合脱水制取焦磷酸钠或三聚磷酸钠的试验，虽然因亚磷酸钠中带有金属和油等杂质，对聚合磷酸盐的白度影响较大，但从经济性来看，如果优化工艺和聚磷酸盐的产品结构，大批量生产合格的聚磷酸盐的话，可认为碱性物质歧化磷作为处理泥磷的方法是有发展前途的。

正磷酸钠。云南昆阳磷肥厂曾进行了泥磷制正磷酸钠盐的中间试验，该法优点在于综合使用泥磷处理方法，用氢氧化钠吸收泥磷燃烧生成的尾气，改善泥磷燃烧法处理成磷酸的缺点，保证了制取的正磷酸盐产品的纯度。

磷化铜。利用硫酸铜水溶液处理泥磷制取固体沉淀物磷化铜（主要形态 Cu_3P ）和硫磷混酸的方法。反应式如下：



控制反应温度 70~80 °C，搅拌强度 300~500 r/min，处理时间为 30~40 min。这样泥磷中 13%~15% 元素磷转变为磷化铜沉淀，85%~87% 氧化为磷酸。形成的混酸与泥磷固体矿物反应又可进一步得到磷酸；混酸可用来生产无机肥料。固体产物在有色冶金上作为低共熔的铜硅铅合金改良剂。该法的特点是反应速度快，处理简单，但磷化铜与渣的分离困难。

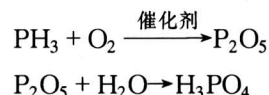
1.4 脱毒方法

是基于分解或转化元素磷为磷酸盐，即无害化处理。实质是将二次泥磷和污水中所含少量元素磷进行氧化。

在实际运行中发现泥磷曝气氧化法，由于在磷颗粒上形成了氧化膜，使氧化进行得很慢，时间加长，有时氧化处理不彻底。当然，采用强氧化剂（过氧化氢或硝酸溶液）进行磷的液相氧化时，反应物可扩散通过氧化膜彻底氧化，但处理成本升高，经济性差。

2 泥磷处理新方法

结合目前泥磷处理方法存在的问题，笔者从资源综合利用的角度，提出将泥磷高效地转化为次磷酸钠和磷酸的方法。为有效地提高泥磷与氢氧化钠、氢氧化钙反应速度，研究磷与氧化剂及水的最佳配比和反应条件，进一步提高次磷酸钠及磷化氢的回收率，降低生产成本；收集反应产生的气体，并进一步回收磷化氢，以保证排放气体满足排放标准的要求；再用水洗再生、浓缩后制取的磷酸，可作为生产电子级磷酸的原料。其主要化学反应式为：



次磷酸钠是一种强还原剂，工业上广泛用于化学镀和制药助剂等方面。由于制取率低、成本高、污染难控制等问题，世界上仅有为数不多的厂家生产。云南省作为世界性的黄磷生产出口基地，随着矿石品位的逐年下降，制磷生产中产生泥磷量也会逐年增多，泥磷中含有大量单质磷，因此，以泥磷为原料制取次磷酸钠，具有显著的经济效益，又能无害化地处理泥磷，同时对保持云南省的磷化工支柱产业有重要作用。

3 结语

1) 由于泥磷的化学成分波动很大，现有各种处理泥磷的方法均有缺点，难以系统化地解决泥磷处理过程中的二次污染问题。

2) 为了减少生产过程中形成的泥磷，必须更详细地研究磷在冷凝过程中磷与粉尘粘附作用的机理，探索抑制泥磷形成的方法。在制磷生产中，还应加强磷槽、泥磷地下槽和蒸馏槽中堆积的泥磷的回收利用。（下转第 102 页）

- [3] EPR. The reactor of the 21st century [R]. FRAMATOME ANP, October 2000
- [4] 中国工程院能源与矿业学部. 我国中长期核电发展研究[R]. 2000

Advanced Reactor Types and China's Nuclear Power Industry

Hu Yalei

(Beijing Institute of Nuclear Engineering, China Nuclear Industry Co., Beijing 100840, China)

[Abstract] This article describes the four generation of reactor types. Firstly, it looks back the development of the 1st. and 2nd. generation reactor types; Secondly, explains the development and the design characteristics of several typical 3rd generation advanced reactor types, and the goals to be reached in the research work for the 4th generation. Finally, it introduces the related situation in China's nuclear power industry.

[Key words] advanced reactor types; China's nuclear power industry

(上接第 93 页)

3) 以泥磷为原料制取次磷酸钠并回收磷化氢为磷酸,处理过程在常温常压下进行,通过加工处理,最终把泥磷的磷转化为高价值的次磷酸钠和磷酸,既不发生污染转嫁,能清洁无害地处理泥磷,又能取得很好的经济效益。

参考文献

[1] Beck S M, Cook E H. Phosphorous recovery from

phosphorus-containing pond sludge[P]. USP, 4717558 1988 - 01 - 05

[2] Mergan G J. Recovery of phosphorus from sludge[P]. USP, 4689121 1987 - 08 - 25

[3] 莎芭琳娜·B·И, 别洛·B·H. 制磷生产中泥磷的形成及处理[J]. 吴志伟译. 磷酸盐工业, 1989, (1)

[4] Zobel D. Process for the preparation of condensed phosphate[P]. USP, 3669662 1972 - 11 - 03

Treatment of Sludges Formed in Production of Phosphorus

Huang Xiaofeng, Ma Zhongming, Ning Ping, Ma Xingliang, Gao Huimin

(Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

[Abstract] Because the sludge treating technology is at low level and the phosphorus sludge had polluted the environment seriously, the advantages and shortcomings about some kinds of processes to treat phosphorus sludge are compared in this article. It has put forward a clean and economical process to produce sodium hypophosphite product from phosphorus sludge.

[Key words] phosphorus sludge; treating technology; sodium hypophosphite