



电热法制磷

FURNACE-PROCESS YELLOW PHOSPHOROUS

孙志立 杜建学 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



电热法制磷

FURNACE-PROCESS YELLOW PHOSPHOROUS

孙志立 杜建学 编著

北 京

冶金工业出版社

2010

内 容 提 要

本书遵循“循序渐进、学以致用”的原则,强调基本理论与实践相结合。内容包括概述;制磷生产原理;原料及原料加工;磷炉气除尘、收磷及磷的精制;制磷设备使用与维护;制磷电炉操作与管理;炭素材料在制磷电炉中的使用;副产品综合利用及污水处理;制磷电炉工艺计算;制磷电学和黄磷安全生产技术共 11 章。

本书可作为大、中型制磷电炉一线工人、工程技术人员专业技术知识读本,也可作为制磷企业加强技术管理及大专院校、专业科技人员从事专业研究分析等的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

电热法制磷/孙志立,杜建学编著. —北京:冶金工业出版社,2010. 4

ISBN 978-7-5024-5221-6

I. ①电… II. ①孙… ②杜… III. ①磷—化工生产—电加热法 IV. ①TQ126. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 053060 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip. com. cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5221-6

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 4 月第 1 版,2010 年 4 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 13. 25 印张; 348 千字; 404 页

39. 00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

黄磷工业作为国家磷化工基础产业之一,在 20 世纪 90 年代得到了长足发展,新技术、新方法层出不穷,引进年产 3 万吨黄磷的自焙电极大型磷炉建成投产,三相 6 根电极的中型磷炉技术趋于成熟,随后又出现了三相 7 根电极的磷炉,单台磷炉产能迅速扩大。目前,三相 6 根、7 根多电极制磷电炉已成为国内黄磷企业采用的主要炉型,但黄磷工业较低的准入门槛,使磷炉操作管理水平参差不齐,经济技术指标差异较大。

磷是一种广泛存在于自然界的元素,又是一种不可替代和不可再生的战略资源。近五十年来磷化学研究取得了令人瞩目的新进展,磷与生活、工业发展密不可分,已渗透到人类生活的方方面面。我国黄磷工业的可持续发展要在保护资源、保护环境的前提下,充分利用好资源,这就必须采用新工艺、新技术、新设备、新材料,加强科学管理,努力提高技术人员素质,将重点从围绕资源优势向产业优势、经济优势、技术优势方面转型和升级,这是黄磷企业立足国内,放眼国际市场和今后继续努力发展的方向。

马龙产业作为云天化集团发展磷化工产业的重要平台,不仅拥有世界单台装置年生产能力最大(年产 3 万吨)、最先进的黄磷电炉,而且中、小磷炉炉型齐全,黄磷生产能力近年将达 22.65 万吨(目前在建产能还有 6 万多吨),位列全国第一。马龙产业公司秉承云天化集团“立根大地、志搏云天”的企业精神和“聚合天地精华、共创和谐繁荣”的企业核心理念,致力于成为世界磷及磷制品的最佳供应商。在组织生产过程中,一方面新员工入厂教育培训没有合适的教材,另一方面生产操作管理人员在调整控制时经常出现失调或过调的情况,有时不知道

如何下手解决问题,导致消耗偏高,效益不佳,竞争力下降。目前市面上现有的黄磷生产专业书籍和参考书,基本都是以2000kVA 三相3根电极小型磷炉为基础编写的,已远远不能满足和指导三相6根、7根电极中型磷炉的生产。

国内黄磷资深专家孙志立高工长期从事电热法制磷生产操作管理和技术研究开发,对多电极制磷电炉有较深的研究和认识,倡导提高一线工人整体技术素质,理论联系实际是节能降耗的核心,技术优化和创新理念是黄磷生产永恒的主题。近年来在多电极制磷电炉“电极、电流协调操作”的实践和理论等方面取得了重要的研究成果。

本书的出版是两位编者向社会奉献的一部高水平专业著作,对从事黄磷生产的工程技术人员和一线操作工人掌握和消化吸收多电极制磷电炉的生产管理、操作技术将起到积极的推动作用,无疑是对我国黄磷工业可持续健康发展的一个贡献。



2009年12月17日

前 言

自 1889 年电热法制磷获得专利权并推广电热法生产黄磷以来,至今已有 120 年的历史。中国的黄磷工业后来居上,近几年已经赶上和超过了世界先进水平,成为世界最大的黄磷生产、消费和出口国。20 世纪 90 年代后期是中国制磷工业在产能、技术等方面大提速的高峰期。在制磷技术上具有我国自主知识产权的多电极制磷电炉的出现,解决了国内现有条件下制磷电炉不用自焙电极可向大型化迈进、国产化发展的难题。实现了国人认识科学技术是第一生产力到自主创新是第一竞争力的跨越,可以说是中国制磷工业发展的一个新的里程碑。

电热法制磷是一个复杂的系统工程,它介于冶金和化工之间,涉及的学科较多,需要的知识面广。传统的操作管理模式已经跟不上新技术、新工艺发展的需要,转变思维定式,进行工业化操作管理的优化与创新,是黄磷企业走出技术低谷,可持续发展的永恒主题。

中国制磷科技人员前赴后继,呕心沥血,花费了毕生的精力和心血,做了大量的探索和实践。中国黄磷工业技术的欣欣向荣是和这些孜孜不倦奋斗的耕耘者分不开的。在本书出版之际,我们首先要感谢中国黄磷工业的先驱者和还在继续不断为之刻苦研究和奋斗的所有科技人员和工程人员。我们不会忘记曾经工作过的云南安宁大黄磷的黄磷车间,如果没有那些艰难的磨炼和坎坷的摸索,我们不会深感技术的重要和可贵,很多人都在其中为黄磷事业的发展起到了铺路石的作用。我们还要感谢未曾谋面的国内黄磷界元老陈善继高工不吝赐稿,几十年如一日,时刻把中国黄磷的兴衰挂记在心,共同的责任和爱心将我们联系在一起。通过我们坚持不懈的努力,把多年生产实践和理论研究的成果奉献给自己所热衷的事业,以期引起该领域专家学者及同行的重视,且得到他

们更多的指导与帮助,使我国的黄磷生产管理技术从理论到实践进一步系统化和完善化。

本书编写过程中我们将二十多年在大中小型制磷电炉的生产技术管理、科研以及联系生产实践所积累的大量信息、经验和相关专业科技人员的意见,以及生产中的实际案例紧密地糅合在一起,从制磷理论分析入手,以生产中碰到的“疑难杂症”作为切入点,深入浅出,将问题和矛盾一层一层剥开,创新分析问题、解决问题的思路,最终找到问题的根源和处理的方法。书中针对现在国内黄磷生产的主要炉型——多电极制磷电炉设计、生产管理和工艺操作中的实际情况,提出了新的观点和理念。熔池相切理论、电极平衡理论、炉内电流合理分布理论等,对制磷电炉生产的“安稳长满优”起着至关重要的积极作用。我们期望通过我们共同的努力,达到本书的宗旨,就是在突出理论联系实际的过程中起到抛砖引玉的作用。实践是检验真理的唯一标准:理论要有实践作为支撑,实践必须以理论作为指导,实际生产操作要经过总结、升华才能真正成为有用的经验和方法。

本书在编写中得到了云天化集团、云南马龙产业集团股份有限公司、华宁磷化工公司各级领导、一线工人、《硫磷设计与粉体工程》编辑部及同仁的热心帮助和大力支持,其中陈善继、马国民、尹品云、杨保勇、李江滔、何良等参加了部分章节的资料收集和编写工作,提出了宝贵意见;云天化集团、马龙产业集团吕庆胜、汤允、束荣桂、李文星、朱德益、王庆田、赵群等参与了审核,在此一并致谢!

本书最后由昆明理工大学张锦柱教授审定。

由于时间仓促,编者水平有限,不足之处,恳请同行、专家和读者不吝赐教,提出宝贵的批评和建议,以便我们今后补充修改,更臻完善。

编 者

2009年12月于昆明

目 录

1 概述	1
1.1 制磷工业发展简史	1
1.1.1 磷的发展简史	1
1.1.2 我国黄磷工业发展简史	2
1.1.3 国内黄磷产业现状与发展方向	8
1.2 磷的性质	10
1.2.1 黄磷的物理性质	11
1.2.2 黄磷的化学性质	12
1.3 黄磷的用途	14
1.4 黄磷生产方法	15
1.4.1 高炉法制磷	18
1.4.2 电炉法制磷	19
2 制磷生产原理	22
2.1 制磷基本原理	22
2.1.1 制磷反应热力学分析	22
2.1.2 制磷反应动力学分析	26
2.1.3 碳还原 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的机理假设	34
2.1.4 天然磷酸盐被碳还原的机理	34
2.2 原料对黄磷生产的影响	37
2.2.1 磷矿石对生产的影响	37
2.2.2 炭质还原剂对生产的影响	39
2.2.3 硅石对反应的影响	45
2.3 原料中其他组分对反应的影响	50
2.3.1 Fe_2O_3 对反应的影响	50

2.3.2	碳酸盐(CO_2)对反应的影响	51
2.3.3	MgO 对反应的影响	52
2.3.4	Al_2O_3 对反应的影响	53
2.3.5	H_2O 的影响	54
2.3.6	CaO 的影响	56
2.3.7	F的影响	56
2.3.8	碱性氧化物的影响	57
2.4	“结拱”对反应的影响	57
2.4.1	“结拱”的成因及危害	58
2.4.2	“结拱”对炉内料层结构的影响	58
3	原料及原料加工	60
3.1	磷矿	60
3.1.1	磷矿的分类	60
3.1.2	磷矿的性质	62
3.1.3	我国磷矿资源的特点、现状与可持续发展	62
3.1.4	磷矿资源的保护	67
3.1.5	科学、合理用矿是今后黄磷生产的重要课题	68
3.2	炭质还原剂	69
3.2.1	煤炭的成因及性质	70
3.2.2	焦炭的种类	72
3.2.3	电热法制磷对炭质还原剂的选用原则	75
3.3	硅石	80
3.4	原料加工	81
3.4.1	原料加工现状	81
3.4.2	中小型制磷电炉原料的烘干处理	82
3.4.3	大型制磷电炉的原料加工处理	86
3.4.4	原料加工的其他方法	90
3.5	物料筛分与输送	92
3.5.1	惯性振动筛	93

3.5.2	六角形回转筛	94
3.5.3	焦炭闭路破碎筛分	94
3.5.4	原料的输送	95
3.6	原料加工除尘	96
3.6.1	静电除尘器	97
3.6.2	袋式除尘器	97
3.6.3	旋风除尘器	98
3.6.4	重力沉降室除尘	99
3.6.5	惯性除尘器	100
3.6.6	大、中小型制磷装置原料的除尘系统	100
4	磷炉气除尘、收磷及磷的精制	103
4.1	磷炉气除尘	103
4.1.1	箱式除尘器	103
4.1.2	静电除尘器	104
4.1.3	静电除尘器在制磷装置的应用及现状	108
4.1.4	中、小型制磷电炉在降低粉尘方面的经验	110
4.1.5	静电除尘器的发展前景	111
4.2	磷蒸气的冷凝洗涤	112
4.2.1	收磷原理	112
4.2.2	磷炉气的冷凝	113
4.2.3	影响磷炉气冷凝的因素	117
4.3	粗磷精制	119
4.3.1	粗磷精制原理及影响因素	120
4.3.2	粗磷精制与二次漂洗	121
4.4	黄磷质量分析	123
4.4.1	磷的质量(纯度)分析方法	123
4.5	磷的输送与包装	125
5	制磷设备使用与维护	126
5.1	设备技术水平与划分	126

5.1.1 设备技术平衡量指标	126
5.1.2 设备功能划分	126
5.2 磷炉	127
5.2.1 炉体	127
5.2.2 电极把持器及升降装置	131
5.2.3 电极密封装置	135
5.2.4 短网的安装	136
5.3 风机的使用与维护	137
5.3.1 离心通风机	137
5.3.2 其他风机介绍	141
5.4 液体输送泵	144
5.4.1 离心泵	144
5.4.2 其他离心泵简介	148
5.5 转筒干燥机常见故障及处理	152
5.5.1 干燥机的窜动调整	152
5.5.2 干燥机其他故障处理	153
5.6 胶带运输机的使用与维护	154
5.6.1 胶带运输机的使用	154
5.6.2 胶带运输机的维护	154
5.7 设备润滑及润滑油使用	156
5.7.1 润滑原理和润滑油选用原则	156
5.7.2 润滑油润滑脂使用的注意事项	157
6 制磷电炉生产操作与管理	159
6.1 制磷电炉工艺技术特性	159
6.1.1 操作要点	159
6.1.2 制磷电炉的特点	159
6.2 熔池理论对工艺操作的意义	163
6.2.1 电炉熔池	163
6.2.2 影响熔池形成、大小的因素	168

6.3 炉内料层结构、电流、热量分布及其影响	173
6.3.1 炉内料层结构及作用	173
6.3.2 制磷电炉内电热消耗及热平衡测试	179
6.3.3 制磷电炉内电流分布	181
6.3.4 影响制磷电炉内电流的因素	185
6.3.5 制磷电炉内热量分布	187
6.3.6 制磷电炉内热量对副反应产生的影响	188
6.4 制磷电炉的原始开车、化工投料	190
6.4.1 原始开车烘炉	190
6.4.2 电极直接升温烘炉、焙烧介绍	191
6.4.3 电极直接烘炉、焙烧的影响因素	193
6.4.4 原始开车采用电极直接烘炉的准备	197
6.4.5 电极直接烘炉操作步骤及技术要求	198
6.4.6 首次化工投料及升负荷	199
6.4.7 制磷电炉的开、停车	201
6.5 工艺操作管理的优化与创新	203
6.5.1 提夹头(串卡子、倒卡子)	203
6.5.2 排渣及放磷铁(出渣、出铁)	205
6.5.3 电极、电流协调操作法	208
6.5.4 档位及二次电压的调整选择	208
6.5.5 主动、前瞻性配料与调整	213
6.6 制磷电炉事故判断分析及处理	214
6.6.1 电极折断的成因及影响因素	214
6.6.2 炉气温度高、导气管烧红	216
6.6.3 电极断电流、过载	217
6.6.4 炉内电极形状的分析	219
7 炭素材料在制磷电炉中的使用	223
7.1 炭素材料发展简介	223
7.2 碳的存在形式和一般性质	225

7.3 炭素材料的物理性质	226
7.3.1 真密度、假密度	226
7.3.2 孔隙率、结构性质	227
7.3.3 力学性质	229
7.3.4 导电性质	232
7.3.5 热学性质	233
7.4 炭素材料的化学性质	235
7.4.1 灰分含量	235
7.4.2 炭素材料的氧化	236
7.5 炭素材料的原料	237
7.5.1 石油焦	237
7.5.2 沥青焦	237
7.5.3 冶金焦	238
7.5.4 无烟煤	238
7.5.5 煤沥青	238
7.5.6 煤焦油	240
7.5.7 蒽油	240
7.5.8 石墨碎	241
7.6 炭素材料配方及原料选择、混捏	241
7.6.1 配方确定及原料选择	241
7.6.2 混捏(捏合)	244
7.7 炭素材料的种类及用途	247
7.7.1 糊类制品	247
7.7.2 炭制品	250
7.8 石墨制品(人造石墨)	253
7.8.1 石墨种类及特点	253
7.8.2 石墨电极分类、规格型号、标准	258
7.8.3 石墨电极的检验及使用	263
7.8.4 炭电极	264

8 副产品综合利用及污水处理	265
8.1 泥磷的回收	266
8.1.1 泥磷的形成及其性质	266
8.1.2 蒸馏法回收磷	267
8.1.3 化学法回收磷	272
8.1.4 过滤法回收磷	274
8.1.5 泥磷烧制磷酸	276
8.1.6 碱处理法	279
8.2 黄磷尾气的利用	281
8.2.1 黄磷尾气的净化与综合利用	282
8.2.2 我国黄磷尾气综合利用新进展	286
8.3 磷铁の利用	289
8.3.1 生产磷酸盐	291
8.3.2 磷铁回收及再加工方法	293
8.3.3 磷铁在冶金工业中的应用	295
8.3.4 磷铁的其他用途	295
8.4 炉渣的利用	296
8.4.1 磷渣的特性	297
8.4.2 利用磷渣生产水泥	299
8.4.3 磷渣制砖及生产其他产品	302
8.5 炉渣余热回收利用	305
8.5.1 冲渣热水回收利用	305
8.5.2 熔融炉渣生产微晶玻璃颗粒料和微晶 玻璃饰材	306
8.5.3 生产保温材料	308
8.6 污水处理及封闭循环	308
8.6.1 黄磷污水的特性及危害	308
8.6.2 黄磷污水的自然沉降与过滤	310
8.6.3 酸性条件下混凝剂的选择及其处理方法	312

8.6.4	碱性混凝剂的选择及其处理方法	313
8.6.5	药剂氧化	315
8.6.6	空气氧化	316
8.6.7	污水封闭循环的现状特点	316
9	制磷电炉工艺设计计算	323
9.1	炉料配比计算	323
9.1.1	焦丁用量	323
9.1.2	硅石用量	325
9.2	消耗定额管理	327
9.2.1	中小型制磷电炉消耗定额	327
9.2.2	混合料 P_2O_5 含量计算	328
9.2.3	磷矿质量对升华电耗定额的影响	329
9.2.4	综合能耗计算	330
9.3	制磷电炉物料衡算	332
9.3.1	原始条件	332
9.3.2	电炉部分物料平衡	333
9.3.3	收磷部分物料平衡	339
9.3.4	以一吨黄磷为基准的物料平衡	342
9.3.5	原料工段物料衡算	343
9.4	制磷电炉热量衡算	344
9.4.1	炉料带入的显热	344
9.4.2	化学反应热(仅计算主要反应)	344
9.4.3	炉渣带走热量	345
9.4.4	磷铁带走的热量	346
9.4.5	炉气带走的热量	346
9.4.6	炉壳热损失	347
9.4.7	电损	347
9.4.8	电炉部分总输出热量	347
9.4.9	设计年产量	348

9.4.10 热量平衡表	348
10 制磷电学	349
10.1 电学基础	349
10.1.1 电及电的性质	349
10.1.2 电源、电位、电压及电动势	349
10.1.3 电流、电流强度及电流密度	350
10.1.4 电流的集肤效应	351
10.1.5 电阻、电阻率及电阻的温度系数	351
10.1.6 电流热效应	352
10.1.7 电场及电场强度	353
10.1.8 磁场	354
10.1.9 涡流	354
10.1.10 谐波	354
10.1.11 负序	355
10.1.12 三相交流电源	356
10.1.13 三相电源和负载的星形连接及其相、 线电流、电压的关系	356
10.1.14 三相电源和负载的三角形连接及其相、线电压、 电流的关系	357
10.1.15 三相交流电功率因数及其对供电设备 的影响	358
10.1.16 三相电路中功率的计算	359
10.2 三相交流异步电动机	360
10.2.1 三相交流异步电动机的分类及结构	360
10.2.2 三相交流异步电动机的工作原理	360
10.3 变压器	361
10.3.1 变压器工作原理	361
10.3.2 变压器温度	361
10.3.3 磷炉变压器	363

10.4 制磷电炉短网	368
10.4.1 短网概念	368
10.4.2 短网参数计算	368
10.4.3 电炉电气特性曲线	370
10.4.4 两种不同短网连接方式的分析	372
11 黄磷安全生产技术	377
11.1 黄磷生产特点及安全生产原则	377
11.1.1 易燃易爆	377
11.1.2 易中毒	377
11.1.3 其他危害	380
11.1.4 黄磷生产安全的基本原则	382
11.2 黄磷生产安全、消防防护技术优化	384
11.2.1 消防系统及灭火物质	384
11.2.2 安全急救设施	385
11.2.3 气体检测设施	387
11.2.4 泡沫灭火剂的优化应用	388
11.3 典型事故案例分析	390
11.3.1 转动设备伤人事故	390
11.3.2 爆炸事故	391
11.3.3 黄磷泄漏事故	393
11.4 特殊动火防范	395
附录	397
国家黄磷行业准入条件	397
黄磷单位产品能源消耗限额	402
参考文献	404