

# 硝酸分解黄磷炉渣提取

## 有价值元素的工艺技术

XIAOSUAN FENJIE HUANGLIN LUZHA TIQU  
YOUJIA YUANSU DE GONGYI JISHU

■ 苏 毅 李国斌 马艳丽 康新颖 罗冬梅 著

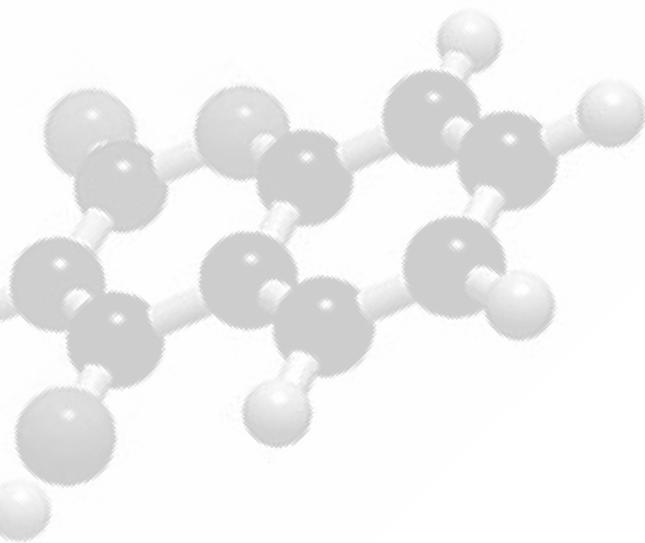


四川大学出版社

# 硝酸分解黄磷炉渣提取 有价元素的工艺技术

XIAOSUAN FENJIE HUANGLIN LUZHA TIQU  
YOUJIA YUANSU DE GONGYI JISHU

苏 毅 李国斌 马艳丽 康新颖 罗冬梅 著



四川大学出版社

责任编辑:李川娜  
责任校对:唐 飞  
封面设计:墨创文化  
责任印制:王 炜

### 图书在版编目(CIP)数据

硝酸分解黄磷炉渣提取有价元素的工艺技术 / 苏毅  
等著. —成都:四川大学出版社, 2014. 3  
ISBN 978-7-5614-7552-2

I. ①硝… II. ①苏… III. ①废渣—废物综合利用  
IV. ①X705

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 039985 号

### 书名 硝酸分解黄磷炉渣提取有价元素的工艺技术

---

著 者 苏 毅 李国斌 马艳丽 康新颖 罗冬梅  
出 版 四川大学出版社  
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)  
发 行 四川大学出版社  
书 号 ISBN 978-7-5614-7552-2  
印 刷 四川永先数码印刷有限公司  
成品尺寸 148 mm×210 mm  
印 张 6.5  
字 数 173 千字  
版 次 2014 年 5 月第 1 版  
印 次 2014 年 5 月第 1 次印刷  
定 价 22.00 元

◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。

电话:(028)85408408/(028)85401670/  
(028)85408023 邮政编码:610065

◆本社图书如有印装质量问题,请  
寄回出版社调换。

◆网址:<http://www.scup.cn>

---

版权所有◆侵权必究

# 前 言

黄磷炉渣是电炉法生产黄磷时产出的固体废弃物，工业上每生产 1 吨黄磷将产出 8~10 吨炉渣。根据我国黄磷的生产现状，目前我国黄磷企业实际年产出黄磷炉渣 600~750 万吨，其中云南省年产出黄磷炉渣 300~400 万吨。目前，黄磷炉渣主要用于生产农用硅钙肥、水泥、混凝土、磷渣砖及瓷质砖，产品品质较低，且用量有限，大部分以废渣堆积，既浪费资源，又污染环境。黄磷炉渣的综合利用，对保护生态环境、充分利用资源，以及黄磷工业的可持续发展具有较大的经济价值和现实意义。

黄磷炉渣富含  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  及少量铁、铝、镁和其他元素，可用于生产含钙和含硅产品。本书通过采用硝酸溶液浸出黄磷炉渣，以硝酸钙的形式分离炉渣中钙元素及其他杂质元素后，通过洗涤、煅烧等工艺制备出优质的白炭黑产品，同时利用浸出液得到硫酸钙产品，开发了一条处理黄磷炉渣的新工艺，可生产出具有高附加值的产品，从而提高了黄磷炉渣的综合利用价值。

本书是国家自然科学基金“电炉法黄磷炉渣硅钙铁分离及资源循环利用的基础研究”（项目编号：21066003）的研究成果之一，在此感谢国家自然科学基金委员会和昆明理工大学的大力支持。本书在撰写过程中，罗康碧教授、李沪萍副教授、胡亮副

教授、赵榆林老师和王斌同学、黄晓梅同学在文字处理、图表制作和内容编排等方面做了大量的工作，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

作者

2014年1月

# 内容简介

黄磷炉渣为黄磷生产过程中产生的固体废弃物，富含  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}$  及其他杂质，可用于提取白炭黑和钙盐产品，其他杂质元素可用于生产聚硅酸盐类水处理剂。本书介绍了利用硝酸溶液分解黄磷炉渣制备白炭黑和钙盐产品的技术基础和试验结果。全书共分九章，主要包括黄磷炉渣的应用概述、硅钙分离工艺试验基础研究、提取动力学研究、溶液沉淀钙的工艺及结晶动力学研究、废液循环利用的基础研究及净化渣的应用基础研究等。

本书可供化学工程、环境工程、资源综合利用及黄磷生产“三废”治理的工程技术人员和高等院校相关专业的师生阅读。

# 目 录

第 1 章 概述	( 1 )
1.1 黄磷炉渣的概述	( 1 )
1.2 黄磷炉渣的应用	( 3 )
第 2 章 试验设备及研究方法	( 14 )
2.1 试验仪器、原料和试剂	( 14 )
2.2 工艺流程图	( 18 )
2.3 试验方法	( 18 )
2.4 分析方法	( 21 )
第 3 章 黄磷炉渣原料物性的研究	( 23 )
3.1 黄磷炉渣物性分析研究	( 23 )
3.2 黄磷炉渣溶解特性研究	( 29 )
3.3 本章小结	( 31 )
第 4 章 以黄磷炉渣为原料制取白炭黑产品的试验研究	( 32 )
4.1 浸出过程的试验结果与讨论	( 32 )
4.2 洗涤过程的试验结果与讨论	( 54 )
4.3 工艺流程的调整和优化	( 60 )
4.4 干燥及煅烧过程的试验结果与讨论	( 66 )
4.5 白炭黑产品的性能表征	( 76 )
4.6 本章小结	( 82 )

<b>第 5 章 黄磷炉渣浸出动力学研究</b> ·····	( 84 )
5.1 黄磷炉渣浸出过程的动力学研究 ·····	( 84 )
5.2 本章小结 ·····	( 92 )
<b>第 6 章 HNO<sub>3</sub> 浸出液沉钙工艺研究</b> ·····	( 93 )
6.1 试验原理 ·····	( 93 )
6.2 HNO <sub>3</sub> 浸出液沉钙工艺研究结果及讨论 ·····	( 95 )
6.3 CaSO <sub>4</sub> 产品的表征 ·····	( 117 )
6.4 CaSO <sub>4</sub> 晶须的试验研究结果及讨论 ·····	( 126 )
6.5 本章小结 ·····	( 136 )
<b>第 7 章 HNO<sub>3</sub> 浸出液中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 沉钙结晶动力学研究</b> ···	( 138 )
7.1 结晶理论研究 ·····	( 138 )
7.2 试验结果及讨论 ·····	( 148 )
7.3 本章小结 ·····	( 155 )
<b>第 8 章 HNO<sub>3</sub> 浸出废液循环利用研究</b> ·····	( 157 )
8.1 试验原理 ·····	( 157 )
8.2 试验结果与讨论 ·····	( 158 )
8.3 循环浸出液净化除杂渣 (副产物) 的应用研究 ·····	( 163 )
8.4 本章小结 ·····	( 170 )
<b>第 9 章 结论及创新</b> ·····	( 172 )
9.1 结论 ·····	( 172 )
9.2 项目的创新点 ·····	( 176 )
<b>参考文献</b> ·····	( 177 )
<b>附录 A 沉淀水合二氧化硅 (白炭黑) 产品质量标准</b> ·····	( 185 )
A.1 定义 ·····	( 185 )
A.2 沉淀水合二氧化硅 (白炭黑) 的分类 ·····	( 185 )
A.3 沉淀水合二氧化硅 (白炭黑) 的技术要求 ·····	( 186 )
A.4 物理形态和分散性 ·····	( 186 )
A.5 出厂检验 ·····	( 186 )

## 目 录

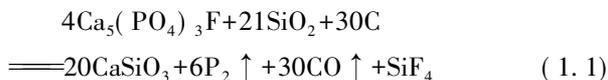
---

附录 B	分析方法	(188)
B 1	CaO、MgO 的分析方法	(188)
B 2	Al 元素的分析方法	(191)
B 3	SiO <sub>2</sub> 含量的测定	(194)
B 4	Fe 元素的分析方法	(195)
B 5	F 元素的分析方法	(197)

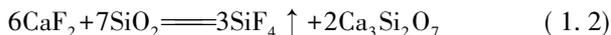
# 第 1 章 概述

## 1.1 黄磷炉渣的概述

黄磷炉渣<sup>[1]</sup>是电炉法生产工业黄磷时，以含氟磷矿石、硅石、焦炭为原料，在电炉中通过电能加热至 1400℃~1600℃，使炉料熔融，通过分解还原反应，生成含元素磷的炉气，然后进入冷凝系统，经过一系列的分离、精制等过程，凝聚分离得到黄磷时，电炉中高温熔融炉渣排出产生的固体废弃物。电炉还原过程中所发生的反应，可看作是硅石中的二氧化硅，先将五氧化二磷从磷酸钙中置换出来，然后五氧化二磷被碳还原成元素磷，其还原过程的化学反应<sup>[2]</sup>可表示如下：



若有游离态的  $\text{CaF}_2$  存在，则还存在如下副反应<sup>[2]</sup>：

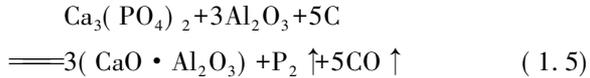


除上述主要反应外，由于含氟磷矿石、硅石、焦炭等原料中还含有其他杂质，在加热分解还原过程中，势必会有其他副反应发生，如炉料中所含的氧化铁，会被碳还原为金属铁，并随即与磷反应生成磷铁，其化学反应过程如下<sup>[2]</sup>：



因受炉料中碳的用量及炉渣酸度指标控制变化的影响，铁可与磷结合成  $\text{Fe}_2\text{P}$  或  $\text{Fe}_3\text{P}$  等形式，主要以  $\text{Fe}_2\text{P}$  的形式存在。生成的磷铁大部分通过沉降沉积在电炉下部，定时从电炉中排出，少部分残留在炉渣中。

炉料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有 99.5% 进入炉渣中， $\text{Al}_2\text{O}_3$  可代替  $\text{SiO}_2$  作为磷酸钙还原反应的添加助溶剂，其化学反应过程如下<sup>[2]</sup>：



随同原料进入电炉的二氧化硅（硅石），除少部分转化为四氟化硅气体进入到炉气中外，大部分进入炉渣。

磷矿石中钙、镁主要以碳酸盐、硅酸盐的形式存在，如碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙等。它们在高温环境中发生分解反应，生成氧化钙、氧化镁等而进入炉渣中。

由上述描述及分析检测可知，黄磷炉渣的组成复杂，其中主要成分有氧化钙、二氧化硅，其他杂质成分有三氧化二铝、氧化镁、五氧化二磷、氟、氧化铁等。国内外黄磷炉渣的主要化学成分的统计数据如表 1-1 和表 1-2 所示。

表 1-1 国内外黄磷炉渣的主要化学成分 (⊕W/W⊕%)<sup>[3]</sup>

产地	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	F	$\text{P}_2\text{O}_5$
贵州贵阳	38.79	50.32	4.78	0.10	1.00	2.40	1.36
湖北兴山	37.86	49.97	4.04	0.14	0.60	—	2.06
云南昆明	36.60	49.36	3.98	0.15	0.33	—	1.10
昆阳	41.08	47.60	4.13	0.56	1.65	2.50	2.11
陕西	39.5	50.0	6.20	0.30	0.30	2.60	1.00

续表 1-1

产地	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	F	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
张家口	39.50	46.50	4.46	0.13	1.91	—	-
宁夏	34.47	52.43	3.19	1.06	1.40	—	-
日本	50.7	43.66	0.47	0.49	0.68	—	0.96
意大利	40.24	50.40	1.33	0.56	—	3.40	2.90

表 1-2 黄磷炉渣的化学成分 (%) [2]

SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	其他
40~43	47~52	2~5	0.2~1.0	0.8~1.5	0.8~2.0	0.3~0.8

通过表 1-1 可以看出, 国内外黄磷炉渣的组成具有明显的相似性, 这便于对黄磷炉渣的开发利用。电炉法生产黄磷产生的炉渣的外观主要有两种: 一种是在自然状态下进行冷却的黄磷渣, 为块状; 另一种是经过水淬处理的黄磷渣, 为粒状。这两种状态下的炉渣性状和成分都有很大的不同: 块状的颜色为灰色, 中间有气孔分布, 其中还存在着晶簇, 主要的矿物成分有环硅灰石、枪晶石、硅酸钙, 其次还有磷灰石、金红石<sup>[4]</sup>等; 而粒状的黄磷渣颜色为白色, 形状无规则, 用偏光镜观察其并无结晶相, 这是由于在水淬处理过程中, 炉渣温度迅速下降, 没有足够的时间使得其结晶, 从而导致其在冷却过程中从原有状态收缩、发生破裂, 使得其呈现了非晶态的结构。

## 1.2 黄磷炉渣的应用

黄磷炉渣主要为水淬渣, 呈灰白色, 具有多孔结构, 密度 2900~3000 kg/m<sup>3</sup>, 堆积密度 1000~1300 kg/m<sup>3</sup>, 莫氏硬度 5 左右, 粒度位于 0.5~5.0 mm 之间, 以非晶质、块状渣为主, 同时

含有部分晶质体，主要矿物成分为硅灰石、枪晶石、变针硅灰石和两种成分有所差异的硅钙石，化学成分主要含有  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ ，杂质成分主要有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{F}$  及少量的  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等。

从黄磷炉渣的组成可知，其开发利用有多种途径<sup>[5-16]</sup>：

### 1.2.1 黄磷炉渣在水泥生产中的应用

黄磷炉渣的主要成分是二氧化硅和氧化钙，将其作为原料生产水泥时，能降低配料中石灰石的加入量和原料中黏土的加入量，可在一定程度上避免生态的破坏，而且能改善生料的易烧性，提高熟料的强度。

黄磷炉渣在水泥生产中的应用主要包括：①用作普通硅酸盐水泥生产的掺和物或生料原料；②生产矿渣硅酸盐水泥；③生产白色硅酸盐水泥。

将黄磷渣作为主要成分生产水泥熟料时，由于其含有五氧化二磷，会使生产出的水泥强度较低，而且凝结过程偏长。因此，可以通过改良水泥熟料中的矿物组成，使得水泥早期的水化活性提高；还可以适当地加入外来激发剂，激发早期的水泥强度，最常用的激发剂包括元明粉、明矾石、硫酸钠、强碱、烧石膏等<sup>[17-21]</sup>。

黄磷炉渣经水淬处理后具有较高的潜在活性<sup>[2]</sup>，采用硅酸盐熟料和石膏作为激发剂，加入 20%~85% 的黄磷炉渣，所生产的矿渣硅酸盐水泥具有较高的强度，且矿渣硅酸盐水泥的放热量（水化热）低，适用于大型建筑的凝胶材料。浙江大学的李东旭<sup>[22]</sup>针对磷渣的特殊性质，通过将矿渣与磷渣复合，再加入外加剂的方法，使得在水泥生产过程中既达到了早期活化和提高强度的目的，又使后期产品性能符合标准，在混合材掺料量为 70% 时配制出了 525# 复合水泥，在混合材的掺料量升至 80% 时

配制出了 425#复合水泥。南京工业大学的程麟等<sup>[23]</sup>通过对黄磷炉渣活性的激发机理研究发现, 当对磷渣进行机械活化及添加外来化学试剂时, 在一定程度上使黄磷炉渣硅酸盐水泥浆体的孔隙率降低了, 并且其孔径向更小的方向延伸, 使硅酸盐水泥的性能大大提高。方荣利等<sup>[24]</sup>通过将黄磷炉渣和钢渣进行适当配比, 采用 FR-2 型递减性的固体激发剂, 使生产出的道路水泥成品表现出优良的性能, 如在抗折强度、抗变形性和抗腐蚀性等方面均高于 625#水泥。万永敏等<sup>[25]</sup>通过对普通的 525#水泥熟料进行改良, 应用机械力的化学原理对其进行激发, 提高了水泥的活性, 当黄磷炉渣的掺料量为 20%~50%时, 研制成性能良好的 425#磷渣硅酸盐水泥。冷发光等<sup>[26]</sup>在生产水泥时将黄磷炉渣按一定比例作为掺和料加入, 结果表明此方式降低了水泥的水化热及绝热升温值, 提高了水泥的早期强度、耐久性和抗裂性等。内蒙古工学院的孙福<sup>[27]</sup>成功地研制出一种采用黄磷炉渣为原料的水泥, 此技术将氢氧化钠、氯化钙、亚硝酸钠、磷酸钠、高岭土等按一定比例加入到黄磷炉渣中, 混合均匀后无须煅烧, 仅需将其碾磨便可制成, 然后在自然条件下进行硬化, 采用该方式制得的水泥具有 525#水泥的强度, 而且后期也有较高的强度。

采用黄磷炉渣、高岭土、石英砂、石灰石等原料配制成水泥生料, 在 1400℃的高温下煅烧 15 min, 可制得比普通的硅酸盐水泥强度等级更高、凝固更快的白色硅酸盐水泥<sup>[28]</sup>。张继文<sup>[29]</sup>采用黄磷炉渣作为水泥掺和料, 添加少量的硫酸渣, 生产出强度等级为 525#的普通硅酸盐水泥。

### 1.2.2 黄磷炉渣在农业中的应用

硅是植物重要的营养元素之一, 大部分的植物体内都含有硅。施用硅肥可以提高植物的光合作用, 使其表皮细胞硅质化, 茎叶生长茂盛, 如水稻施用硅肥后, 冠层的光合作用增加 10%

左右；施用硅肥还可以使植物对病虫的抵抗力增强，植物吸收硅后，可以转化为硅化细胞，导致茎叶表层的细胞壁变厚，角质层也增厚，大大增强了植物抗病防虫的能力；除此之外，植物施用硅肥后可促进根部生长，增强了抗倒伏、抗旱、抗低温等能力。

黄磷炉渣富含  $\text{SiO}_2$  及少量的磷酸盐，可作硅肥使用。李发林等<sup>[30]</sup> 通过黄磷炉渣硅肥肥效对水稻产量的试验研究表明，当土壤的有效硅含量低于  $400 \text{ mg/kg}$  时，施用  $600 \text{ kg/hm}^2$  的黄磷炉渣硅肥，能达到最佳的增产效果。同时，可以有效地改善水稻的经济性状，增强水稻抵抗病虫害等的能力。另外，他们还对水稻施用黄磷炉渣硅肥的效果及用量进行了研究，研究表明，施用黄磷炉渣硅肥可使农作物增收  $6.96\% \sim 8.39\%$ ；每千克的硅肥可使水稻增收  $1.03 \text{ kg}$ ；而硅肥的加入可以改良稻谷的经济性状、抑制病虫害，这也正是水稻增产的主要原因。

何才福等<sup>[31]</sup> 主要研究了小麦、水稻、玉米、油菜这四种农作物，在施用黄磷炉渣硅肥前后对其抗病效应的影响。研究表明：施用黄磷炉渣硅肥可以有效地防治小麦赤霉病；能明显地降低水稻稻瘟病的发病率；有效地减少玉米小斑病的发病率；对于油菜而言，增施硅肥油菜菌核病的发病率有所上升。但是，增施硅肥均能有效提高这四种农作物的产量。

广西磷酸盐厂通过对当地土质的酸性进行分析，将黄磷炉渣作为硅肥施加，从而改善了土壤的性能<sup>[32]</sup>。

### 1.2.3 黄磷炉渣在微晶玻璃中的应用

微晶玻璃又称陶瓷玻璃或微晶玉石，学名玻璃水晶，是由一定组成的玻璃颗粒在一定温度条件下通过烧结、晶化等热处理工序，生产的一种由结晶相、玻璃相和微晶体共同构成的分布均匀、质地坚硬、致密的复相材料。它和普通的玻璃外观差异明显，但同时具备了玻璃和陶瓷的特点，如抗磨性和防水性好、机

械强度高、耐腐蚀等，其外观可通过人工控制，而且具备耐热、色差小、无放射性、可大量生产等优点。在传统工艺中，微晶玻璃多是采用矿渣、石英砂、矿石等作为原材料，颜色的形成多是在生产工序中控制，主要靠添加一些金属氧化物，如氧化铬、氧化铁等。

由于微晶玻璃的主要化学成分是氧化钙和二氧化硅，而黄磷炉渣是高硅钙的工业废渣，所以它可代替一些生产基础玻璃的矿物原料，如方解石、石灰石等，用于微晶玻璃的制备。

曹建新<sup>[33]</sup>等以黄磷炉渣、硅砂、长石等为原料，加入适量的添加剂，采用烧结法<sup>[34]</sup>制备微晶玻璃，制出的微晶玻璃性能良好，黄磷炉渣的加入量为 55%（质量）。研究表明，此工艺制备基础玻璃时，在 1400℃~1450℃ 温度下保温 2~3 h 便可达到熔制条件。这主要是由于黄磷炉渣系非晶态物质，在一定条件下其形态、结构等和碎玻璃相似，从而缩短了玻璃熔融过程的时间，过程中的热量消耗也相应降低；而且黄磷炉渣中的氟离子可以使硅氧键发生断裂，使其内部结构发生变化，降低玻璃的黏度。

曹建尉<sup>[35]</sup>等以黄磷炉渣为主料，采用烧结法制备微晶玻璃。研究首先考察了微晶玻璃烧结过程中各因素影响作用的大小顺序，得出烧结温度影响最大，其次是五氧化二磷含量的变化，再次为玻璃的粒径大小以及烧制时间的长短。当控制烧结温度在 1000℃~1050℃、五氧化二磷含量 1.8%~3.6%、烧结时间 1 h 时，在该工艺条件下，得到的微晶玻璃性能良好，外表光滑、平整。

### 1.2.4 黄磷炉渣在陶瓷材料和烧砖中的应用

周亮亮等<sup>[36]</sup>利用黄磷炉渣内部的潜在活性以及不稳定性，将其与粉煤灰、矿渣等一起作为凝胶材料，经过一系列的强化处

理, 制备出具有一定耐酸碱、抗冻融、抗压、抗折等性能的化学键合陶瓷复合材料。黄惠宁等<sup>[37]</sup>采用经水淬处理的黄磷炉渣为原料, 制备出各项性能均优于国标的釉面砖, 其吸水率为 15.29%, 抗压强度为 30.3 MPa。

杨林等<sup>[38]</sup>以磷石膏、磷渣粉作为原料, 加入一定量的激发剂, 混合均匀加压成型后, 在温度为 200℃ 下, 采用蒸汽养护技术制得高掺量的耐水蒸压砖, 此砖的抗压强度可达 12.1 MPa, 抗折强度可达 3.00 MPa, 软化系数达 0.84。采用传统技术以磷石膏为主原料生产掺料砖有很多缺点, 如磷石膏的掺料量低、成品砖强度差、软化系数低等; 而加入磷渣粉和激发剂后, 磷石膏的掺料量明显提高, 而磷渣粉中的高硅成分具有很高的活性, 当活性被激发后, 制得的成品砖各项指标均达到国家的相应标准。

陈前林<sup>[39]</sup>等采用黄磷炉渣、黏土、粉煤灰作为原料, 按照一定的比例进行配制, 制作工序如图 1-1 所示。

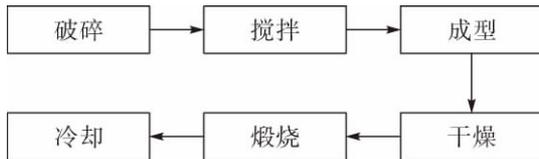


图 1-1 烧结砖生产制作工序

试验结果显示, 黄磷炉渣的加入增加了烧结砖的强度, 这主要是因为黄磷炉渣中少量的五氧化二磷、氟化物等提高了烧结砖内部的玻璃相比比例, 增加了黏度。当黄磷炉渣掺料量达到 40% 以上、粉煤灰的掺料量约为 10% 时, 烧结砖抗压程度达到 25.5 MPa, 相比原工艺, 烧结砖的强度增加了 20.9%, 大大改善了烧结砖的工艺性能, 制得的烧结砖符合 GB/T 5101—1998 《烧结普通砖》的质量标准; 若将黄磷炉渣的掺料量增加到 45%, 则制得的烧结砖的吸水率和收缩率都有一定程度的减小,