

# 电炉法生产黄磷

南京化学工业公司磷肥厂编



石油化学工业出版社

# 电炉法生产黄磷

南京化学工业公司磷肥厂编

石油化学工业出版社

## 内 容 简 介

本书以2000千伏安电炉为主，对黄磷生产的原料制备、电炉操作及故障处理、主要设备和变压器二次侧短网、磷泥处理等作了较系统的介绍。供从事黄磷工业生产的工人同志阅读参考。

本书在编写过程中，得到了南京化学工业公司设计院、三门峡农药厂的有关同志的支持和协助。

### 电炉法生产黄磷

南京化学工业公司磷肥厂编

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张 8 字数 177千字 印数 1—2,850

1978年3月北京第1版 1978年3月北京第1次印刷

书号 15063·化 241 定价 0.56元

# 目 录

<b>第一章 概论</b> .....	1
第一节 我国黄磷工业发展简史 .....	1
第二节 黄磷在国民经济中的作用 .....	2
第三节 黄磷的物理性质和化学性质 .....	2
第四节 现代黄磷的工业生产方法 .....	8
<b>第二章 黄磷生产的基础知识</b> .....	11
第一节 电炉制黄磷的基本原理 .....	11
第二节 电学基础知识 .....	14
第三节 电炉操作工艺流程 .....	27
<b>第三章 原料加工及要求</b> .....	31
第一节 原料及要求 .....	31
第二节 原料加工工艺流程 .....	36
第三节 原料加工及主要设备 .....	38
<b>第四章 影响电炉操作的各种因素</b> .....	54
第一节 磷矿品位及粒度的影响 .....	54
第二节 焦炭用量及粒度的影响 .....	57
第三节 硅石用量的影响 .....	62
第四节 炉料配比的计算 .....	66
第五节 二次电压的影响及炉底功率的选择 .....	68
<b>第五章 制磷电炉及其设备</b> .....	72
第一节 炉体 .....	73
第二节 炉盖 .....	81
第三节 电极设备 .....	88
第四节 电极及电炉中电流的分布 .....	93

第五节	电炉几何尺寸的确定 .....	98
第六节	隔磁 .....	100
第七节	水冷渣口及堵渣泥炮的应用 .....	104
<b>第六章</b>	<b>电炉变压器及短网 .....</b>	<b>108</b>
第一节	电炉变压器的特点 .....	108
第二节	电炉变压器类型和容量的确定 .....	110
第三节	电炉变压器的基本数据和接线 .....	112
第四节	电炉变压器的供电方式及控制 .....	116
第五节	电炉变压器的接线与表计测量 .....	118
第六节	电炉变压器的保护 .....	120
第七节	电炉变压器的冷却 .....	123
第八节	电炉变压器的运行方式 .....	125
第九节	短网的配置 .....	125
第十节	短网配置的技术经济指标 .....	129
第十一节	几种典型的短网配置方式 .....	136
第十二节	短网的运行和结构问题 .....	140
<b>第七章</b>	<b>电炉操作 .....</b>	<b>148</b>
第一节	正常操作及控制指标 .....	148
第二节	停电与送电 .....	151
第三节	开炉 .....	155
第四节	停炉 .....	160
第五节	不正常现象及处理 .....	161
第六节	黄磷生产中技术经济指标的计算 .....	166
<b>第八章</b>	<b>粗磷的精制 .....</b>	<b>170</b>
第一节	炉气的除尘 .....	170
第二节	磷蒸气的冷凝 .....	179
第三节	粗磷的精制及控制指标 .....	182
第四节	磷的输送及包装 .....	184
第五节	不正常现象及处理 .....	185
第六节	磷泥的处理 .....	186

<b>第九章 副产品及污水处理</b> .....	<b>199</b>
第一节 炉渣的利用 .....	199
第二节 磷铁的利用 .....	205
第三节 尾气的利用 .....	209
第四节 污水处理 .....	215
<b>第十章 安全生产技术</b> .....	<b>220</b>
第一节 制磷生产安全简论 .....	220
第二节 制磷生产安全技术 .....	221
<b>第十一章 分析操作</b> .....	<b>226</b>
第一节 原材料分析 .....	226
第二节 中间控制分析 .....	237

# 第一章 概 论

## 第一节 我国黄磷工业发展简史

解放前，我国的黄磷工业几乎是一门空白。

四十年代初，在东北吉林及四川长寿各建有一座小功率的电炉生产黄磷。在东北辽阳亦有数座小功率的电炉，生产磷铁副产黄磷。也采用过动物骨骼于单相电炉内生产过黄磷，磷的生产能力是很低的。抗日战争胜利后，由于帝国主义的掠夺和国民党反动政府的反动统治，制磷电炉相继受到破坏，生产处于停顿状态。解放后，在毛主席无产阶级革命路线指引下，随着国民经济的迅速发展，黄磷工业也获得了新生。现在除了原有的电炉外，又新建了不少中小型制黄磷的电炉，生产能力不断提高。但是，二十多年来黄磷工业中的两个阶级、两条道路、两条路线的斗争始终没有停息过。叛徒、内奸、工贼刘少奇及叛徒、卖国贼林彪一类骗子疯狂反对毛主席的革命路线，竭力推行反革命的修正主义路线，使我国的制磷工业一度处于发展缓慢的状态。

在史无前例的伟大的无产阶级文化大革命运动中，广大的工人群众以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，深入批判“专家治厂”、“爬行主义”和“物质刺激”等一系列反革命修正主义黑货，贯彻执行“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”总路线，深入开展工业学大庆的群众运动，大搞技术革新和技术革命。原料加工机械化水平的大

大提高，水冷渣口、堵眼泥炮以及袋除尘和电除尘的使用，“三废”处理和综合利用的全面展开等等，从而提高了操作水平，改进了生产工艺，延长了电炉使用寿命，为大力发展黄磷工业提供了新的途径。

“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”制磷战线的同志们，让我们在毛主席的无产阶级革命路线指引下，刻苦学习马列著作和毛主席著作，以阶级斗争为纲，以大庆为榜样，不断总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进，下定决心，为制磷工业的更大发展而努力奋斗！

## 第二节 黄磷在国民经济中的作用

随着国民经济的迅速发展，黄磷的应用越来越广泛。

由黄磷制成赤磷和硫化磷用于火柴和军事工业，制成氯化物如 $PCl_3$ 、 $PCl_5$ 等磷的氯衍生物，用于农药、染料、香料、磷酸酯等有机合成工业，由黄磷氧化制成的固体五氧化二磷是一种强烈的干燥剂，将其进一步加工成磷酸和磷酸盐是肥料、医学试剂、洗涤剂、防火剂等工业的原料。另外，在机械工业、纺织工业、国防工业及其它工业部门中均有应用。

磷及其衍生物的各种主要用途如图 1-1 所示。

## 第三节 黄磷的物理性质和化学性质

磷属元素周期表中第三周期第五族，原子序数 15。用光谱法测得磷的原子量是  $30.9836 \pm 0.0006$ ，在磷的多种同位素中  $^{31}P$  是稳定的常见磷，原子序数为 15，即有 15 个电子在核外围绕，K 层 2 个，L 层 8 个，M 层 5 个。原





1 个大气压到 64.4℃、11600 个大气压，常温固态时的比重是 1.88。

○ 赤磷由黄磷隔绝空气于 250℃ 的温度下长时间加热制得。赤磷在空气中不起变化，摩擦后也不易着火。事实上，不把它加热到 200℃ 是不会着火的。它的熔点是 595℃，沸点是 725℃(在大气压力下)，比重是 2.3，无毒。目前在许多工业部门中黄磷已被无毒的赤磷所替代。

黑磷由赤磷隔绝空气于 360℃ 的温度下长时间加热制得，外观像石墨，在空气中十分稳定。据资料记载，可以安全地用锯子锯开，用火柴可以点燃，但是不太容易。它的熔点是 610℃，比重是 2.69。不过黑磷在工业上没有价值。

黄磷纯品为白色蜡状有光泽的固体，由于光和热的作用或杂质的影响而呈黄色、红色、绿色或黑色等。

液态磷的重度见表 1-1。

表 1-1 液态磷的重度①

液 态 磷		含有饱和水的液态磷	
温 度, °C	重 度, 克/厘米 <sup>3</sup>	温 度, °C	重 度, 克/厘米 <sup>3</sup>
10	1.7770	45	1.742
20	1.7678	50	1.737
30	1.7586	55	1.733
40	1.7494	60	1.728
50	1.7402	65	1.724
60	1.7310	70	1.719
70	1.7218	75	1.715
80	1.7126	80	1.710
90	1.7034	85	1.706
100	1.6943	90	1.701
110	1.6851	95	1.697

续表

液 态 磷		含有饱和水的液态磷	
温 度, °C	重 度, 克/厘米 <sup>3</sup>	温 度, °C	重 度, 克/厘米 <sup>3</sup>
120	1.6759		
130	1.6667		
140	1.6575		
150	1.6483		
160	1.6391		
170	1.6299		
180	1.6207		
190	1.6115		
200	1.6023		
210	1.5931		
220	1.5839		
230	1.5747		
240	1.5655		
250	1.5563		
260	1.5471		
270	1.5379		
280	1.5287		

● 液磷的重度按下式计算:

$$d = 1.7862 - 9.195 \times 10^{-4}t$$

$$t = 10 \sim 280^{\circ}\text{C}$$

此式误差率 0.02%，最大误差 0.04%

含有饱和水的液态磷:

$$d = 1.782 - 9.0 \times 10^{-4}t$$

$$t = 45 \sim 95^{\circ}\text{C}$$

液态黄磷在 44.1°C 时的比重为 1.75，在沸点 281°C 时比重为 1.53。

黄磷的熔点是 44.1°C，液态黄磷有显著的过冷现象，

尤其是特别纯净的黄磷，在平静状态下冷却到 44.1℃ 以下并不固化。

黄磷在水中的溶解度很小，每 100 克水中只溶解 0.0003 克。在醇、醚、苯、二甲苯、甘油、醋酸及熔融硬脂酸中则几乎不溶。二硫化碳、液氮或液态二氧化硫则是较好的溶剂。( ) 表 1-2 所列是黄磷在苯、乙醚、二硫化碳中的溶解度数据。

黄磷有剧毒。检验结果证明，磷元素易为肝、骨骼和血液所吸收。人经常吸入磷蒸气和它的低级氧化物，会引起慢性中毒，能导致严重的下颌骨坏死、牙病和慢性气管炎。大量的磷蒸气能使人急性中毒。

磷蒸气在空气中最大允许浓度为 0.00003 毫克/升。在不同温度下黄磷的蒸气压见表 1-3。

表 1-2 黄磷在某些有机溶剂中的溶解度

苯		乙 醚		二 硫 化 碳	
温度, °C	溶解度 克/100克 溶剂	温度, °C	溶解度 克/100克 溶剂	温度, °C	溶解度 克/100克溶剂
0	1.51	0	0.43		
5	1.99	5	0.62	-10	45.7
10	2.4	10	0.85	-7.5	55.9
15	2.7	15	0.90	-5	72.2
18	3.1	18	1.01	-3.5	195.1
20	3.2	20	1.04	-2.5	300
23	3.4	23	1.12	0	434
25	3.7	25	1.39	5	630
30	4.6	28	1.60	10	880
35	5.17	30	1.75		
50	6.8	35	2		

表 1-3 饱和升华压力和饱和磷蒸气浓度

温度, °C	压力 毫米汞柱	浓度 克磷/米 <sup>3</sup>	温度, °C	压力 毫米汞柱	浓度 克磷/米 <sup>3</sup>
20	0.025	0.170	120	8.40	
25	0.043	0.287	130	12.5	
30	0.072	0.472	140	18.1	
35	0.089	0.574	150	25.8	
40	0.122	0.775	160	36.2	
44.1	0.173	1.084	170	49.9	
45	0.19	1.187	180	67.7	
50	0.26	1.600	190	90.7	
55	0.35	2.120	200	120	
60	0.46	2.745	210	157	
65	0.62	3.645	220	202	
70	0.81	4.69	230	258	
75	1.06	6.05	240	327	
80	1.36	7.66	250	409	
85	1.76	9.77	260	508	
90	2.24	12.26	270	626	
95	2.84	15.34	280	764	
100	3.56	18.97	290	926	
110	5.54		300		

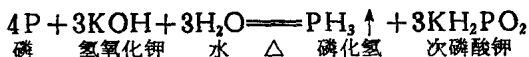
被磷烧伤的伤口很久才能痊愈。

黄磷纯品无气味。但由于空气中氧的接触生成臭氧和磷的低级氧化物，故经常带有蒜臭味。

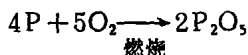
黄磷燃点很低 35~45°C，所以露置空气中能自燃着火而生成五氧化二磷和磷的低级氧化物。为了防止自燃，贮存或运输黄磷时，均应将其放在水面之下，以隔绝空气。

黄磷的化学性质可用下面的反应式表示：

1. 黄磷在 KOH 水溶液内加热生成磷化氢气体和次磷酸钾：

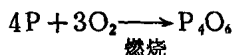


2. 磷极易被氧化:

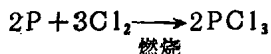


$\text{P}_2\text{O}_5$  是磷氧化后的最终产物, 它是一种强脱水剂。

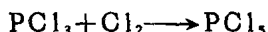
$\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$ , 正磷酸是磷的含氧酸中最重要的  
一种, 在氧气不足时, 则生成亚磷酸酐:



3. 磷和卤素直接作用, 能生成  $3^+$  价和  $5^+$  价两个系列的  
卤化物:



在  $\text{Cl}_2$  过量时:

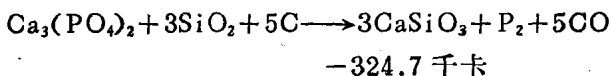


#### 第四节 现代黄磷的工业生产方法

磷在自然界中分布很广, 它和氧的亲合力很大, 一般是以磷酸盐的形式存在于矿石之中。如磷灰石、磷块岩等。由于磷与氧之间结合得非常紧密, 因此就使得从天然磷酸盐中提炼元素磷的过程复杂化。

现代元素磷的工业生产方法, 是将磷矿、焦炭和硅石的混合料加热熔融, 使元素磷升华出来。

在  $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$  的温度范围内反应式为:



还原反应所需的热量, 由电能(以电阻和电弧的形式)

或焦炭炽热燃烧来供给。由于热量的来源不同，制取黄磷一般可分为电炉法和高炉法：

### (一)电炉法

用电炉法制备元素磷早在十九世纪初就已试验成功，但一直到 1889 年才首次在工业上推广使用。电炉法生产元素磷是将磷矿石、硅石和焦炭的混合炉料加入电炉内，靠电能将其加热并熔融产生化学反应，使元素磷升华。结果生成含磷炉气，同时副产炉渣和磷铁。气体进入冷凝系统，分离、精制得元素磷。经过冷凝分离元素磷后的气体含 CO 达 85~90%。

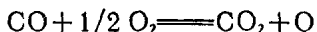
这种方法获得磷的收率最高。因为炉气中磷的含量很高，一般在 300~350 克/米<sup>3</sup>，灰尘比较少，气体加工设备容积不大，而且电力所供应的热能集中在炉料内部，不致白白耗费于加热大量的炉气，所以热能的利用比较合理。

由于制磷工业要消耗大量的电力，尤其是电炉制磷时。因此生产和应用元素磷方法的发展总是和电力工业的发展紧紧联系的。

### (二)高炉法

高炉制备元素磷，早在 1868 年就有人提出，不过直到 1930 年左右才成功地应用于工业生产。高炉法生产元素磷是以磷矿石为原料，焦炭作燃料与还原剂，并根据磷矿石中含硅量(SiO<sub>2</sub>)的不同，可加入一定量的硅石作助熔剂，配合必需的风量，使上述的混合料在高炉内的高温条件下发生化学反应。磷矿中的磷被还原成元素磷并和其它气体一起从高炉炉顶出来，至冷凝系统收得。炉渣同样从高炉底部经渣口放出。化学反应式如下：





我国有些单位也曾采用这个方法生产了少量的元素磷，但是与电炉法比较，有许多不足之处：

1. 炉气中磷的含量很低，约 15~25 克/米<sup>3</sup>，而含尘量却很大，在除尘和冷凝设备中就要处理大量的其它气体。

2. 制取相同量的元素磷，高炉法所产生的炉气体积比电炉法所产生的炉气体积大 6~7 倍。由于气体加工(除尘、冷凝等)设备的容积巨大，为了保证将磷分离出来，必须有一套复杂的除尘和冷凝装置。

3. 高炉里，煤气热值很低，为了提高气体的发热量，有时需要进行富氧送风。

4. 与电炉法相比，磷的回收率稍低。

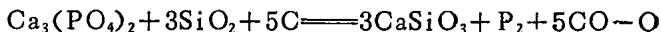
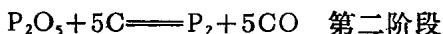
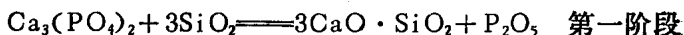
目前，电炉法制黄磷是我国生产元素磷的唯一方法。因此，本书准备就电炉法生产元素磷作一个比较系统的介绍。当然这决不是说高炉法制磷在我国就没有前途。相反，电炉法制磷由于耗电量大，在电力供应不足的地方，高炉法就显得非常优越。所以在决定采用高炉法还是电炉法时，首先应该考虑的是焦炭以及电力的供应问题。



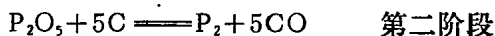
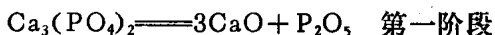
## 第二章 黄磷生产的基础知识

### 第一节 电炉制黄磷的基本原理

二氧化硅在高温下的作用，几乎与强酸一样，能与磷酸钙中的氧化钙化合，生成易熔的炉渣。因此作为助熔剂的存在，对磷酸盐的还原过程就有重要影响。由于二氧化硅的存在，加快了磷酸三钙盐的还原，并降低了反应混合物的熔融温度。对于这个还原过程的机理，至今尚没有完全研究清楚。目前，普遍认为，在有助熔剂二氧化硅存在下，用碳还原磷酸三钙盐的过程可分为两个阶段进行，即硅石把磷酸三钙盐中的五氧化二磷释放出来，并生成硅酸钙，五氧化二磷再在第二阶段被碳还原，生成元素磷，反应式为：



当没有助熔剂二氧化硅存在时，磷酸三钙盐在高温下，首先分解成氧化钙(CaO)和五氧化二磷，然后  $\text{P}_2\text{O}_5$  被碳还原，反应式为：



可以看出，这两种磷酸盐被碳还原的过程基本相同。