

# 黄磷生产炭质还原剂的选用

孙志立

(贵州源翼矿业集团有限公司, 贵州 瓮安 550405)

**摘 要:**电热法制磷选用的炭质还原剂有煤炭和焦炭两种,相同条件下,炭质还原剂性能的选择决定了炉况的好坏及生产经济技术指标的高低.炭质还原剂的质量影响炉内最佳电炉熔池的形成.无烟煤化学活性差,常温下与高温下的电阻率相差 2 500 倍,不宜作为电热法制磷电炉的炭质还原剂.炭质还原剂的粒度 15 mm 时炉料电阻最大,此时液固两相间接触面积大,有利于还原反应速度加快,是黄磷生产炭质还原剂规定粒度为 3~16mm 的理论依据.科学合理地选择炭质还原剂,使黄磷生产在最佳工艺条件下稳定运行,能创造好的经济效益.

**关键词:**黄磷生产;炭质还原剂;科学选择

**中图分类号:**TQ126.3

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.014

## 0 引 言

电热法制磷选用的炭质还原剂有煤炭和焦炭两种,由于使用不同种类的煤炭、焦炭还原剂,使生产过程差别很大,相同条件下,科学合理地选择还原剂能决定炉况反应好坏,进而影响生产效益、经济技术指标高低<sup>[1]</sup>.

电热法黄磷生产最关键的问题是炉内必须形成最佳的电炉熔池,而形成最佳电炉熔池的前提条件是有好的熔池电阻,而影响熔池电阻的主要因素就是炭质还原剂的质量,炉内的电阻变化将左右最佳电炉熔池的形成.因此,计算磷酸盐还原率及其组分需要的焦炭时不能仅考虑用量还需综合考虑特殊情况和配料问题.

生产黄磷的两种炭质还原剂主要成分是元素碳.煤炭中氧与氢元素的含量与炭化程度成反比,炭化程度越高,则氧与氢元素的含量越少,煤炭中的其它元素含量比氧与氢要少得多,几种主要的煤炭和焦炭的元素组成见表 1.

## 1 无烟煤、焦炭还原剂对生产的影响

无烟煤、焦炭还原剂在黄磷生产中的作用一是磷酸盐中  $P_2O_5$  的还原剂,二是炉内物料、电流回路中的导热和导体<sup>[1]</sup>.

无烟煤、焦炭还原剂在黄磷生产中进入炉内两大程度的发挥主要取决于经济可行性和技术可行性两项.经济可行性由吨磷能源消耗指标及市

场动态价格和综合经济技术指标两个方面评定;技术可行性由磷酸盐还原率及电流回路中的导热、导体发挥程度评定.

表 1 几种主要煤炭与焦炭的元素组成  $w/\%$

Table 1 Main element composition of some coal and coke

	碳	氧	氢	氮	硫
泥煤	50~60	20~40	6~8	1~3	0.5~2
褐煤	60~75	10~30	5~6	1~3	0.5~2
烟煤	75~90	2~10	4~5	1~3	0.5~2
无烟煤	85~95	1~2	2~4	1~3	0.5~2
冶金焦	80~90	~0.2	~0.2	0.5 以下	0.5~1.5
沥青焦	98~99	~0.2	~0.2	0.5 以下	0.5
石油焦 (生焦)	93~95	1~3	1~3	0.5 以下	0.5~4
石油焦 (煅后)	99.0	0.1	0.1	0.5 以下	0.5

注:表中组分不包括灰分杂质的元素组成.

### 1.1 无烟煤

无烟煤即煤化程度高的煤,燃烧时多不冒烟,因而称无烟煤;又因密度大、燃点高、挥发份不足 10%,无粘结性,燃烧后的灰分完全呈白色,故又称白煤.白煤属于强石墨化类,因而化学反应活性比焦炭差,反应速度相对较慢,但它具有坚硬、光泽强、比电阻较焦炭高等特点,可以制备具有较高电阻的炉料,从而可以在制磷电炉上采用较高的二次电压,为白煤代替焦炭入炉提供了可能性.

收稿日期:2013-09-17

作者简介:孙志立(1953-),男,云南蒙自人,高级工程师.研究方向:磷化工生产技术的研发与创新.

然而,由于白煤的成因和产地的不同,它的种类很多,并不是所有的白煤都适合黄磷生产. 贵州的白煤用于黄磷生产有成功的经验,当地的白煤比焦炭便宜很多. 而山西的白煤就不行,特别是焦丁中兑了煤丁用于黄磷生产更糟糕. 且不说白煤活性差,更关键的是白煤高温下与常温下有相差太大的电阻率. 白煤 200 ℃ 以下时的电阻率大于  $4\,000\ \Omega \cdot \text{cm}$ , 温度升到 1 000 ℃ 时比电阻直线下降,至 1 200 ℃ ~ 1 400 ℃ 时,电阻率不足  $1.6\ \Omega \cdot \text{cm}$  左右. 而冶金焦的电阻率在温度变化很大时却相差不大,常温下为  $2.36 \sim 9.89\ \Omega \cdot \text{cm}$ , 1 400 ℃ 左右时约为  $0.63\ \Omega \cdot \text{cm}$  左右<sup>[1]</sup>. 这就是冶金焦优于白煤的主要原因. 鉴于以上特性,白煤替代焦炭用于黄磷生产必须注意以下几点:

①必须认真了解白煤的产地和物化特性,小规模试用成功后再大面积用于黄磷生产. ②入炉的白煤粒度以 4~16mm 较为合适,太大太小都会影响反应活性及熔池电阻. ③按理论需量配白煤,过量系数取低限, Mk 值取高限,尽量不让白煤在炉内累积. ④10 000 t/a 以上的多电极制磷电炉和大型制磷电炉不宜使用白煤作为炭质还原剂.

## 1.2 焦炭

焦炭的种类有气焦、土焦、石油焦、沥青焦等. 机焦是大工业生产的产品,质量、物化性能较好,是钢铁、铸造和铁合金等行业的主要原料,故又称为冶金焦. 土焦是独家独户小型炼焦炉的产品,质量波动大,环境污染大,现在大部分已被取缔. 石油焦、沥青焦是炼油厂、焦化厂的副产品,是生产石墨电极等炭素材料不可缺少的主要原料.

用于电热法制磷的焦炭质量要求:固定碳 > 80%;挥发份 0.5%~2%;灰分 < 15%.

实际生产中各厂选用焦炭的质量各有不同,必须从热稳定性、机械强度、反应活性、电阻率、固定碳等方面综合考虑. 只有认真选择、严格炭质还原剂的质量,才能使炉内电阻、电流、热量分布均匀合适,形成工艺条件最优惠,达到提高生产效率、降低消耗、稳产高产. 这是电热法制磷的一项重要生产技术管理工作.

## 1.3 炭质还原剂用量对还原速度、化料量、电耗的影响

炭质还原剂用量对磷酸盐还原率影响见表 2. 由表 2 可见,磷酸盐的还原率开始随焦炭用量增加而增加,但用量 110% 后,还原率反而下降.

炭质还原剂用量少,渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  升高、还原率下降、电极消耗上升,倘若炉料缺焦,加快炉衬腐蚀,电极和炉衬中的炭砖与熔融的磷酸盐发生化

学腐蚀反应,电炉使用寿命缩短<sup>[2]</sup>.

表 2 炭质还原剂用量对磷酸盐还原率影响

Table 2 Influence of carbonaceous reductants dosage on phosphate reduction rate

理论用量/%	90	95	100	105	110
磷酸盐还原率/%	91	93	94	95	91

还原剂用量过大,电极位置上抬,反应熔池缩小,增加炉料导电能力,炉渣、炉壁、炉底温度下降,出渣不畅、导致炉气过滤层减薄,含尘、泥磷量增多,使炉内开辟一条导电性高的电流回路通道,干扰磷铁、炉渣的流动性和排放,以致电极位置升高而易喷火.

仅以指标控制观点考虑,炉渣残磷越低越好,因为吨磷副产的渣量一般在 8~10 t (渣量与吨磷入炉料总量有关),渣中残磷低、磷损失小,磷收率提高. 然而,生产实践表明,渣中残磷不但与磷收率有关,还与产量、电耗及化料量 (即入炉料总量,下同) 关系密切. 图 1 为炉渣含磷量与化料量的关系曲线图.

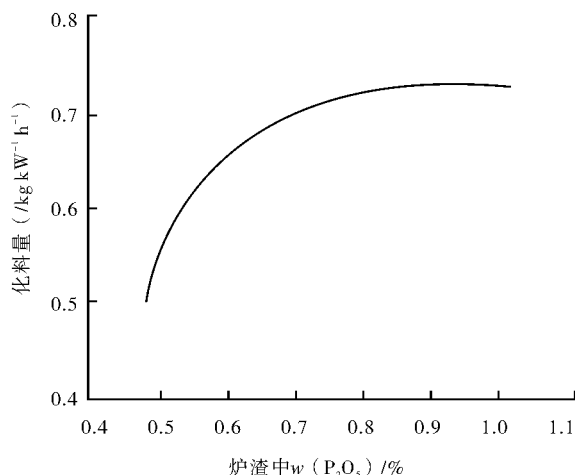


图 1 炉渣含磷量与化料量的关系曲线图

Fig. 1 The curve of phosphorus content in slag and material amount

由图 1 看到,随炉渣残磷量的增加,化料量也相应急剧增加,当该值超过 1% 时,化料量增加不再明显. 这是因为要控制低的渣中残磷,焦炭配入量就得增加,结果和上面介绍的焦炭用量过多的情况相类似. 同时,焦比控制过高,会促使副反应的发生,均要消耗电能和损失磷,从而增加电耗,降低了电炉的热效率<sup>[1]</sup>.

图 2 为炉渣含磷量对电耗的影响,从图 2 可看出,炉渣含磷量控制越低,吨磷电耗越高,生产实践证明,渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  控制 1%~2.5% 为佳.

焦炭的用量的控制和调整在配料时必须确定一个合适的焦炭过量系数;使用品质稍低的

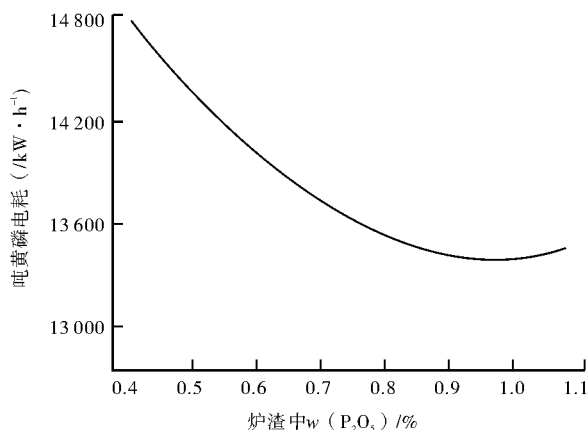


图 2 炉渣含磷量对电耗的影响

Fig. 2 Effect phosphorus slag on power consumption  
磷矿时过量系数选择 3 %~5 %,使用高品质磷矿、固定碳 80 % 以上的冶金焦丁时,不需考虑过量系数,还可以根据当时的炉况作必要的调整,在理论计算值上减少 1~2 个百分点更好操作控制,特别是制磷电炉在 100 % 负荷以上运行更是如此。

1.4 粒度的确定

入炉原料中,磷矿和硅石都比较容易熔化,炉内是一个液固相的磷酸盐与固体焦炭化学还原反应的反应过程,由于反应物之一焦炭是固相,两相间接触面积的多少成了促进、影响反应速度的重要因素<sup>[3-6]</sup>。

焦炭粒度小,两相间液固接触面积大,有利于

化学还原反应速度加快;粒度过大,化学还原反应不易完成,接触面积减小,增加炉内电流回路的导电能力,使炉内电阻减小,电极电流增大,未反应完的焦炭在炉内形成富集聚区<sup>[3]</sup>。

小于 3 mm 粒度容易形成结拱塌料,粉料多影响炉料的透气性,由于焦炭的密度仅为磷矿的 33 %~50 %,焦炭粒度过小过大,对炉料均匀混合影响很大,易发生离析现象,使炉内焦炭交替出现过剩和不足,焦炭粒度通常要求在 3~16 mm,大于 20 mm、小于 3 mm 的不超过 5 % (质量计)<sup>[4]</sup>。

焦炭粒度的大小还影响电阻率,电极电压、电流大小影响电炉功率,磷炉采用的生产工艺是大电流、低电压<sup>[6]</sup>,而电流波动远比电压波动对电功率的影响大,操作中采用升降电极来控制磷炉负荷,这就需要炉内有足够大的熔料比电阻。焦炭粒度在 15 mm 时炉料电阻最大,这是因为炭质还原剂的电阻率是其自身电阻率和颗粒间的接触电阻率的总和。这就是为什么规定黄磷生产用焦炭粒度为 3~16 mm 的理论依据。

1.5 还原剂中的灰分

这里指的灰分是焦炭燃烧后的残留物,土焦炭灰分可高达 40 % 以上,灰分越高,焦炭质量越差。表 3 是不同焦炭还原剂中灰分的组分对比分析情况。

表 3 不同焦炭还原剂灰分中的化学组分对比表  
Table 3 Comparison of chemical composition in different coke reductant w/%

品名	固定碳	挥发份	灰分	灰分中化学组分					
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	其它
冶金焦	84.9	1.45	13.64	41.5	39.36	0.76	4.85	8.94	4.59
土焦	70.01	2.94	27.05	39.05	19.11	1.71	4.5	30.95	4.68

从表 3 看,土焦炭灰分中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占 30.95 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在炉内要被还原生成磷铁,多耗费焦炭,使磷收率下降、电耗上升。因此,在选用入炉炭质还原剂时,不能仅从表面看到土焦价格比冶金焦便宜,必须认真总结分析土焦由于杂质含量高,质量不稳定对黄磷生产带来的弊端<sup>[3]</sup>。计算原料最终的使用成本是企业管理者指导生产的重要手段之一,对那些固定碳低、硫挥发份高,灰分中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量高、水份、粒度超标的焦炭不宜入炉生产<sup>[4]</sup>。

2 炭质还原剂的物化性质

自然界里,碳有三种同素异形体:金刚石、石

墨及无定形碳(以煤、石油产品及其它有机化合物制取的碳素材料在石墨化前大都是无定形碳)。金刚石和石墨是结晶形体,无定形碳是非结晶形体。其中石墨最稳定,导电性能也最好。

2.1 碳的石墨化性能

石墨所有的碳原子层相互平行,碳原子处于六角形结构的角上,尤于排列有序,故电阻小、电子易通过,碳原子排列无序的无定形碳,电子难于通过其中,所以电阻率大。焦炭的性质介于无定形碳和石墨之间。

石墨化起始温度为 1 600 ℃~2 500 ℃,不用担心磷炉内会产生石墨化,石墨化类炭素材料主要

有焦化性煤炼制的焦炭、沥青焦及石油焦,是用含氢高、在热分解开始阶段就软化的低氧物质炼成的;非石墨化类的焦炭有褐煤焦、木炭,是用含氧高及热分解开始阶段不软化的物质炼成的.所以在用还原剂时,只需考虑自身的石墨化程度影响.

石墨化性能越好的炭素材料,电阻和比表面越小、化学活性则越差.按此规律,无烟煤属强石墨化类,所以化学活性没有冶金焦和煤气焦好.

## 2.2 炭质还原剂的电阻率

炭质电阻率(堆比电阻)是其颗粒间接触电阻率及自身电阻率的总和.堆比电阻是表示粒度为 3~6 mm 的炭质还原剂在  $0.2 \text{ kg/cm}^2$  的条件(相当于炉内物料承受的平均压力)下测定的堆层比电阻值.

该值依其成煤期远近、挥发份含量、原煤的灰份、焦化的温度等不同差别很大.

焦化高温条件下,各种炭质还原剂的比电阻大幅下降,然而它们之间也存在着差异,如高温下的比电阻值仍然很高的半焦.一般情况下,还原剂的比电阻在高温下与灰份含量有关,在低温下与挥发份含量有关.如经  $1700^\circ\text{C}$  煅烧后的低灰份和高灰份半焦,前者的比电阻为 0.041 5,后者的比电阻为 0.171<sup>[5]</sup>.此外,用近期煤经高温焦化的炭质还原剂,其比电阻较变质度高的煤焦化的要高得多.

常温下焦炭的电阻率与高温电阻率相差不大,在其它条件相同的情况下,使用焦炭生产黄磷,出渣前后电极位置高低差值不大(电极下降数基本平衡);而无烟煤的高温电阻率与常温的相差太大,在其它条件相同的情况下,出渣前后电极下降数参差不齐,电极位置差距较大.

使用焦炭堵渣后电极位置适中、均衡,而使用无烟煤在同一条件下电炉负荷都很难恢复,电流、三相电极位置调整无法平衡,甚至半小时后电极位置较低,很难恢复.尤其是用了掺无烟煤的炭质还原剂生产黄磷,随着熔池液位的升高,只要一活动电极,电极电流瞬间飞涨、炉压突升、电极水封串火、炉况恶化、甚至到了无法继续维持生产的地步<sup>[5]</sup>.因而,由于无烟煤高温及常温的比电阻较焦炭大,选用无烟煤同等条件下不考虑其它因素,还原反应在电炉内持续时间长.

无烟煤在常温及高温下电阻率稳定性差距太大,因而当反应到达一定温度时,若大幅度的活动电极、塌料等,首先反映的是电流大、电极位置上涨快、导气管温度高、破坏了电炉熔池良好的形成,使无烟煤中碳的利用率和与熔融料中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的

还原率降低,工艺控制中最明显的现象:使用无烟煤在同等条件下炉渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量偏高、抬电极、出渣间隔缩短、电耗上升.

## 2.3 炭质还原剂的化学活性

炭质还原剂的反应性能就是化学活性,是用  $\text{CO}^2 + \text{C}$  的相互反应性能评定,在特定的反应下表示一定氧化物的化学活性.

为了弄清炭质还原剂与  $\text{SiO}_2$  及  $\text{CO}_2$  反应的相互特性,通过对木炭、褐烟半焦、冶金焦、无烟煤、石墨等的反应性能的研究试验结果是:木炭次之,褐煤半焦的反应性能(按  $\text{CO}^2 + \text{C}$  反应)最大,这是由它们的反应比表面积决定.前者的比表面积为  $278 \text{ m}^2/\text{g}$ 、后者为  $243 \text{ m}^2/\text{g}$ ,后者仅是前者的 87.41%.

$1700^\circ\text{C}$  下炭质还原剂与  $\text{SiO}_2$  的反应性能按  $\text{SiC}$  的生成速度评定.使用无烟煤及石墨时, $\text{SiC}$  的生成速度最小;使用半焦及褐煤半焦时, $\text{SiC}$  的生成速度最大,冶金焦居中. $\text{SiC}$  快速生成的还原剂,被破坏速度也大;反应性能最强的炭质还原剂,对  $\text{CO}^2 + \text{C}$  及  $\text{SiO}_2$  的反应活性最大,比电阻随温度的升高而明显下降,其化学活性也较大(只有无烟煤例外),电热法制磷使用哪一种炭质还原剂更适合,可以按其温度反应情况科学选择.

## 2.4 密度

密度是视密度、真密度的总称,导电性能越好的炭质还原剂密度大,其导电性与密度成正比关系,导电性能差的炭质还原剂密度较低,反应性能、比电阻高.另外,此类炭质还原剂可使炉料疏松,从而保证了炉料具有良好的透气性,对磷炉气的热交换和降低导气管温度均有好处.导电性能好的无烟煤比电阻、密度大,在还原剂中属个例.冶金焦与无烟煤的视密度分别为  $0.849 \sim 1.126 \text{ g/cm}^3$ 、 $1.590 \text{ g/cm}^3$ ;比电阻分别为  $2.36 \sim 9.89 \Omega \cdot \text{cm}$  ( $200^\circ\text{C}$  温度以下)、 $4190 \Omega \cdot \text{cm}$ .

## 2.5 炭质还原剂的气孔率

炭质还原剂的气孔率是总体积与气孔体积的百分数,它是影响炭质还原剂反应性能、比表面积、电阻率、视密度的因素,对磷酸盐的化学还原反应而言,炭质还原剂的气孔率越大,化学反应性能越好.

试验证明,当焦炭由  $500^\circ\text{C}$  加热至  $1200^\circ\text{C}$  时,其吸附能力下降 95%~97.5%,这是因为炭质还原剂加热至高温时,组织气孔变得密实,比表面和吸附性能下降的结果<sup>[6]</sup>.

对于制磷电炉来讲,对炭质还原剂气孔率、结构影响大的是  $\text{SiO}_2$ .因焦炭中  $\text{SiO}_2$  晶体转变和

SiC 的生成使焦炭的结构变得紧密和疏松,相应地其气孔率变小或增大. 在炉内除了主要的磷酸盐化学还原反应外,焦炭中的 C 与其中的 SiO<sub>2</sub> 相互反应的速度也较快. 一方面还原反应时气孔率增大,焦炭的结构疏松,另一方面还原初期 SiO<sub>2</sub> 与 C 的面积接触大,因而还原剂的气孔深处易于渗入熔融的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,由于上述可能情况和原因,电热法制磷选用 SiO<sub>2</sub> 作为助熔剂,在制磷工艺上优越性很大.

焦丁气孔率为 40%~50%,无烟煤的气孔率为 4%~10%,因而焦炭的反应比表面积比无烟煤大,反应活性较好. 然而,由于无烟煤有相对较大的电阻率,电极易于深插混合料,有足够大的比电阻,还原反应周期同等条件下相对较长,才有黄磷企业选用无烟煤替代焦炭(如贵州的大部分黄磷厂家)作为炭质还原剂生产黄磷的举措. 在此需要提醒和引起黄磷生产、管理者重视的是:由于无烟煤的成煤过程,原始物质及递变产物非常漫长和复杂,其高温电阻率与常温电阻率存在很大差距,不是什么地方的无烟煤都能选用.

总之,不管选用什么品种的炭质还原剂生产黄磷都不能仅凭一纸分析单就判断是否实用,必须依照以上的选用原则和经过工业化生产试验其使用效果再下定论.

### 3 焦炭质量对实际生产经济技术指标的比对分析

云南某厂 6 300 kVA 1#制磷电炉 2004 年 10 月 24 日投产,二期工程 20 000 kVA 三相 6 根电极 2#制磷电炉 2009 年 7 月 2 日投产. 经试运行生产,设备工艺、生产流程基本正常,但吨磷升华电耗 14 715.2 kWh/t,焦炭 2. 32 t/t,矿耗 11. 39 t/t,成本、消耗居高不下,比小磷炉还高.

笔者参与了该厂组织的 72 h 性能考核,性能考核期间黄磷产量 64. 6 t、磷矿消耗 738. 75 t、总磷 86. 32 t、折合磷收率 74 %<sup>[7]</sup>;吨磷单耗分别为:升华电 16 530. 19 kWh、焦炭 2. 22 t、磷矿 11. 44 t、低设计值 13. 16 % (设计值 88 %). 表 4 是 3 天考核的焦炭分析数据.

表 4 焦炭组分粒度分析  
Table 4 Aanalysis of coke component particle size %

日期	化学组份				粒度/mm		
	固定碳	灰份	挥发份	H <sub>2</sub> O	>20	2~20	<20
1 月 31 日	71. 75	25. 84	2. 41	16. 17	31. 37	59. 84	9. 06
2 月 1 日	70. 44	26. 19	3. 37	16. 82	25. 07	63. 68	10. 97
2 月 2 日	69. 77	27. 18	3. 05	15. 15	51. 98	29. 16	19. 05
平均	70. 65	26. 40	2. 94	16. 05	36. 14	50. 89	13. 02

从表 4 看,焦炭水份 3 天平均达 16. 05 %,焦粉达 13. 02 %,大颗粒焦丁达 36. 14 %,粒度 2~20 mm 占 50. 89 %,合格率不足三分之一(粒度 3~16 mm 合格),其次固定碳低、灰分高. 除了认真研究分析生产管理中的存在问题,找出消耗偏高的原因,有必要将焦炭质量对经济技术指标进行比对分析.

#### 3. 1 物料中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组份的计算

以表 5 及考核中的数据为计算依据,磷矿按平均品位: 26. 76 %、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0. 74 %、焦炭灰份: 26. 40 %<sup>[7]</sup>.

磷炉中带入 1 kg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 要多耗标焦 0. 27 kg、电 4. 76 kW·h、损失磷 0. 23 kg,土焦灰份中含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 28. 5 % (见表 5) (以下计算数据依照性能考核期间的黄磷产量 64. 6 t,磷矿消耗 738. 75 t,总磷 86. 32 t,折合磷收率 74 %).

磷矿中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$738. 75 \times 0. 74 \div 64. 6 \times 1000 = 85 \text{ kg}$$

土焦中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$2. 22 \times 26. 4 \times 28. 5 \times 1000 = 130. 11 \text{ kg}$$

冶金焦中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$1. 332 \times 13. 64 \times 8. 94 \times 1000 = 16. 24 \text{ kg}$$

#### 3. 2 磷铁增加的消耗计算

参照表 5 及考核数据,冶金焦过量系数 Q=1,土焦按实际加入量 Q=1. 30;以 92 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成磷铁,而生成的磷铁 65% 被回收.

土焦产生磷铁:

$$(130. 11 + 85) \times 92 \% \times 65 \% = 128. 64 \text{ kg}$$

冶金焦产生磷铁:

$$(16. 24 + 85) \times 92 \% \times 65 \% = 60. 54 \text{ kg}$$

从以上计算及表 5 可见,由于土焦中含有灰份 26. 4 %,生产 1 t 黄磷带入炉内的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 130. 11 kg,比冶金焦高出 113. 87 kg,其结果是多耗:

标焦： $113.87\times0.27=30.74\text{ kg}$   
电： $113.87\times4.76=542.02\text{ kW}\cdot\text{h}$   
损失磷： $113.87\times0.23=26.19\text{ kg}$

表 5 土焦与冶金焦炭份统计比较  
Table 5 Statistical comparison of soil coke  
and metallurgical coke ash

		土焦	冶金焦	差值
焦炭 组份	固定炭/%	70.65	84.90	-14.25
	挥发份/%	2.94	1.45	1.49
	灰份/%	26.40	13.64	12.76
	灰中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /%	28.50	8.94	19.56
用量 比较	实际消耗/kg	2220	1332	888
	含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 量/kg	130.11	16.24	113.87
消耗 电极 比较	多耗标焦/kg	35.13	4.39	30.74
	多耗电/kW·h	619.32	77.3	542.02
	损失磷/kg	29.93	3.74	26.19
回收	磷铁/kg	128.64	60.54	68.10

### 3.3 吨磷增加消耗费用

按电价 0.5 元/kW·h,黄磷 16 000 元/t,土焦 1 100 元/t,冶金焦 1 320 元/t 为计算依据<sup>[8]</sup>.  
增加电耗费用： $542.02\times0.5=271.01$  元  
损失磷折费用： $26.19\times16=419.04$  元  
土焦比冶金焦增加费用：  
 $2.22\times1\ 100+(1\ 320\times0.030\ 74)-1.332\times$   
 $1\ 320=724.34$  元

总计：

$271.01+419.04+724.34=1\ 414.39$  元

以上 3 项相加,使用土焦吨磷增加的各项消耗费用最终总计 1 414.39 元.此外,还有设备折旧费用增加,电炉化料量下降及土焦中挥发份(挥发份中含有大量焦油,影响黄磷纯度色泽)、硫( $\text{H}_2\text{S}$  增加污水酸度,少量单质硫残留磷中影响质量),对尾气输送、粗磷精制、污水处理、综合利用等的问题,经济技术指标是影响相当大的.

## 4 结 语

a. 电热法制磷选用的炭质还原剂有煤炭和焦炭两种,选择炭质还原剂是否科学、合理决定了炉况反应好坏,直接影响生产效益、经济技术指标高低.

b. 无烟煤、焦炭还原剂在黄磷生产中进入炉内两大作用的发挥主要取决于经济可行性和技术可行性两项.经济可行性由吨磷能源消耗指标及市场动态价格和综合经济技术指标两个方面评

定;技术可行性由磷酸盐还原率及炉内电流回路中的导热、导电体发挥程度评定.

c. 电热法制磷最关键的问题是炉内最佳电炉熔池的形成,而前提条件是有好的熔池电阻,而影响熔池电阻的是炭质还原剂的质量<sup>[5]</sup>.黄磷生产的控制过程实际是熔池电阻的操作控制过程,这是黄磷电炉得以正常运行的重要条件和基础.

d. 电热法制磷炉料焦比高低,会影响炉内的电阻变化及渣中  $\text{P}_2\text{O}_5$  高低.无烟煤化学活性差,常温下与高温下的电阻率相差 2 500 倍,不宜作为电热法制磷电炉的炭质还原剂.

e. 提供合格炉料是电热法制磷生产的根本.炭质还原剂的粒度 15 mm 时炉料电阻最大,电阻率是其自身电阻率和颗粒间的接触电阻率的总和,此时液固两相间接触面积大,有利于还原反应速度加快,是黄磷生产炭质还原剂规定粒度为 3~16 mm 的理论依据.

## 致谢：

首先要感谢黄磷生产技术的先驱者和还在继续不断为之而刻苦研究、奋斗的所有科技人员和工程人员,同时也感谢我曾经工作过的昆明安宁大黄磷黄磷车间的工程技术人员对我的支持.

## 参考文献：

- [1] 孙志立,杜建学.电热法制磷[M].北京:冶金工业出版社,2010:4-7,163-190.
- [2] 孙志立.制磷电炉用石墨电极技术参数选用分析[J].炭素技术,2013(2):B19-21.  
Sun Zhi-li. Selection and analysis of the graphite electrodes for yellow phosphorus[J]. CARBON TECHNIQUES,2013(2):B19-21.
- [3] 陈善继.磷矿组分对黄磷产品电炉能耗的影响[J].硫磷设计与粉体工程,2002(2):13-17.  
CHEN Shan-ji. The Influence of the Composition of the Phosphate Rock on the Energy Consumption of the ElectricFurnace for Phosphorus Production[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2002(2):13-17.
- [4] 孙志立.80MW 制磷电炉的运行总结[J].硫磷设计与粉体工程,2002(4):19-26.  
SUN Zhi-li. The Operation Summary of80MW Electric Furnace for Phosphorus Production[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2002(4):19-26.
- [5] 孙志立.制磷电炉内电流、热量分布对制磷电炉运行的影响分析[J].磷肥与复肥,2009,9(5):50-54.

- SUN Zhi-li. Study on the distributions of electric current and heat in phosphorus furnace and its effect on the operation of the furnace[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2009, 9(5):50-54.
- [6] 孙志立. 多电极制磷电炉工艺操作管理的优化与创新[J]. 磷肥与复肥, 2012(1):41-44.
- SUN Zhi-li. Optimization and innovation of process operation of multi electrode phosphorus furnace[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2012(1):41-44.
- [7] 孙志立. 磷矿的合理使用对黄磷生产经济技术指标的影响分析[J]. 化工矿物与加工, 2011, 24(2), 127-130.
- SUN Zhi-li. The effect of proper use of phosphate rock on the techno-economic index of phosphorus production[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2011, 24(2): 127-130.
- [8] 孙志立, 徐子平. 树立忧患意识克服盲目乐观、对磷矿资源优化配置持续开发——磷矿合理使用是今后黄磷生产的重要课题[C]// 2012新型肥料创制关键技术与新工艺、新设备交流研讨会论文集. 深圳: 中国化工学会培训中心, 2012.

## On selection of carbonaceous reductant in yellow phosphorus production

*SUN Zhi-li*

(Guizhou Yuanyi Mining Group Co., Ltd. Wengan 550405, China)

**Abstract:** Coal and coke are main carbonaceous reductants in yellow phosphorus production using electrothermal method. At the same conditions, the selection of carbonaceous reductants affects the furnace condition and economic and technical index. The quality of carbonaceous reductants influences the best bath of electric furnace formation. Anthracite coal has poor chemical activity, in which the variation electrical resistivity amounts to 2500 times at room temperatures and high temperatures, and it should not be selected as carbonaceous reductant in yellow phosphorus production using electrothermal method. The electrical resistivity of furnace charge reaches a maximum when the particle size of carbonaceous reductant is 15 mm, in which the contacting area of solid-liquid two-phase is large, accelerating the reduction reaction velocity. We should select the carbonaceous reductants scientifically and reasonably to ensure the yellow phosphorus production running steadily, which can create good economic benefits.

**Key words:** phosphorus production; carbonaceous reductants; scientific selection

本文编辑: 龚晓宁