

磷化工副产物磷铁渣绿色循环真空脱硅

白倩, 荆碧, 李秋霞

(云南师范大学化学化工学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。为了绿色利用磷化工副产物磷铁渣, 本文对磷化工副产物磷铁渣加 CaO 进行脱硅热力学计算并开展实验研究。在温度为 900~1700 K 范围内, SiO_2 和 CaO 的摩尔比为 1:1~3 时, 反应生成 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 的 ΔG_T 值均小于 0, 说明添加适量的 CaO 可以脱除磷化工副产物磷铁中的 SiO_2 。进一步实验研究表明: 压力为 10~40 Pa, 温度为 1573 K 时, 加入适量氧化钙, 使原料磷铁中的二氧化硅和氧化钙的摩尔比为 1:1, 得到的上层产物主要是以硅酸盐 Ca_2SiO_4 、 Ca_3SiO_5 的形式存在, 下层产物主要以 Fe_2P 存在, 脱硅磷铁经检测 $\omega(\text{Si}) < 0.07\%$, 可以作为过渡金属磷化物的前驱体, 为磷铁绿色循环与利用提供了新思路。

关键词: 冶金工程; 磷铁渣; 脱硅; 金属磷化物; 真空

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.020

中图分类号: TD91 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0123-04

引用格式: 白倩, 荆碧, 李秋霞. 磷化工副产物磷铁渣绿色循环真空脱硅[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 123-126.

BAI Qian, JING Bi, LI Qiuxia. Desilicification recycling ferrophosphorus slag under vacuum[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 123-126.

随着工业社会的发展, 人们对能源的需求使化石燃料被严重消耗, 以及造成的环境污染。为了实施绿色低碳和可持续发展战略, 解决燃油质量及带来的污染问题, 开发清洁、高效的能源是目前研究的重点之一, 通过贵金属催化剂催化电解水制备, 但贵金属催化剂所需的成本太高。基于过渡金属磷化物具有良好的电催化活性, 在催化领域极具潜力, 表现在高效电解水制取氢能方面^[1]。其次, 过渡金属磷化物对比金属碳化物和氮化物催化剂, 具有更强的抗毒性和催化活性, 对燃油加氢脱硫、脱氮除去燃油中含有的氮硫化合物^[2], 在提高燃油质量、改善环境方面具有重大作用。除此之外, 将金属磷化物包裹在导电碳骨架中能够进行有效的能量转化及存储^[3]。基于过渡金属磷化物具有优异的导电性、稳定性能, 在电极材料、能量储存等方面具有潜在价值^[4]。总之, 过渡金属磷化物在光催化、热催化、电催化和能量

储存方面, 具有广阔的应用前景。目前过渡金属磷化物的制备根据合成的过程主要分为液相反应和气-固相反应^[5]。其中, 气-固相反应包括: 加热红磷与金属单质化合、磷酸盐在氢气中的还原等; 液相反应主要采用有机磷源在高温条件下将金属、金属氧化物等磷化; 其他的制备还包括程序升温还原法等, 各种制备方法各有优缺点, 缺点主要有: 反应成本高、条件严格、载体上合成高分散催化剂困难^[6]。

磷铁渣是制磷工业的废料, 因生产原料和工艺条件的不同, 成分较为复杂, 含有大量的铁元素和磷元素, 其二者含量总和超过了 80%。通常 $\omega(\text{Fe})=50\% \sim 75\%$, $\omega(\text{P})=18\% \sim 30\%$, 此外还含有少量硅, 主要以二氧化硅 (SiO_2) 的形式存在^[7]。如果磷铁渣长期堆放不处理, 不仅会造成磷铁资源浪费, 还会对环境造成二次污染。磷铁渣中的 P 和 Fe 元素并不是以单质形态存在, 而是以磷化

收稿日期: 2022-06-28

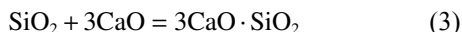
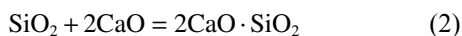
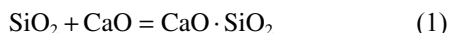
作者简介: 白倩 (1990-), 女, 硕士, 研究方向为冶金化学。

通信作者: 李秋霞 (1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向为冶金化学。

物形态存在, 如 FeP 和 Fe_2P 。为了绿色循环利用磷化工副产物磷铁制备纯度较高便于后续利用的过渡金属磷化物, 提出在制备前进行预处理脱硅的思路。工业上常见的脱硅方法有碱石灰烧结法^[8]、酸浸法^[9]、石灰石烧结法^[10]等。其中石灰石烧结法是通过烧结使氧化硅活化成硅酸钙, 形成易浸出的钙盐形态。本文对 SiO_2 与 CaO 可能发生的反应进行热力学计算, 并进行实验研究得到较优工艺参数, 不仅可以解决磷铁渣中铁元素和磷元素回收问题, 使磷铁渣变废为宝, 还降低了过渡金属磷化物的制备成本, 为过渡金属磷化物的制备提出了新技术和新思路。

1 热力学分析

在 CaO-SiO_2 系中存在的化合物是 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, 可能发生的反应方程见式 (1) ~ (4)^[11]。



采用吉布斯自由能对各反应在不同温度下进行热力学研究, 相关公式见式 (5) ~ (10)^[12]:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + RT \ln Q_P, \text{ 其中 } Q_P = 1 \quad (5)$$

$$\Delta G_T^\theta = \Delta H_T^\theta - T \Delta S_T^\theta \quad (6)$$

$$\Delta H_T^\theta = \Delta H_{298}^\theta + \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad (7)$$

$$\Delta S_T^\theta = \Delta S_{298}^\theta + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (8)$$

$$\Delta H_{298}^\theta = \left(\sum n_i \Delta H_{i,f,298}^\theta \right)_{\text{生成物}} - \left(\sum n_i \Delta H_{i,f,298}^\theta \right)_{\text{反应物}} \quad (9)$$

$$\Delta S_{298}^\theta = \left(\sum n_i S_{298}^\theta \right)_{\text{生成物}} - \left(\sum n_i S_{298}^\theta \right)_{\text{反应物}} \quad (10)$$

根据热力学数据手册^[13] CaO 、 SiO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 的热力学数据, 运用公式 (5) ~ (10) 对反应 (1) ~ (4) 在不同温度下进行吉布斯自由能计算得 CaO-SiO_2 系各反应的 $\Delta G_T \sim T$ 关系, 见图 1。

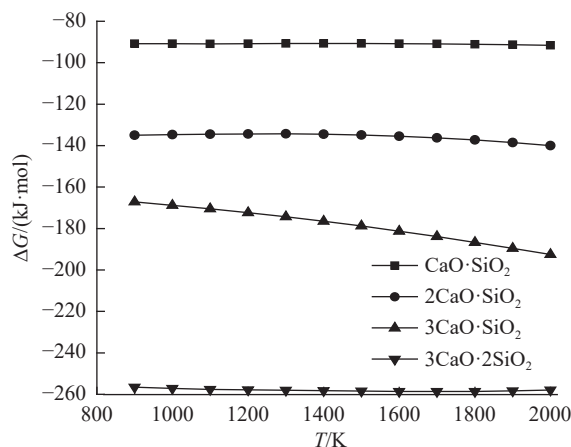


图 1 反应 (1) ~ (4) 的 ΔG_T-T 关系

Fig.1 Relationship of ΔG_T-T on reactions of (1) ~ (4)

由图 1 可以看出, 在温度为 900~2000 K 范围内, 使 SiO_2 和 CaO 的摩尔比为 1:1~3 时, 可能得到的产物是 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 上述反应的 ΔG_T 值都为负值, 反应 (1) ~ (4) 都是可以发生的。4 种产物中 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 生成的 ΔG_T 最低, 说明四种产物中生成 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 的反应发生的可能性最大。随着温度升高, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 生成的 ΔG_T 变化值趋于平缓, 而 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 生成的 ΔG_T 值逐渐降低, 说明提高温度利于生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。因此, 从热力学角度说明向磷化工副产磷铁中添加适量的 CaO 可以脱除其中的 SiO_2 。

2 实验原料与过程

实验原料: 磷化工副产物磷铁, 化学成分见表 1, 氧化钙 (A.R., 99.99%)。

表 1 磷铁渣的 XRF 分析结果/%
Table 1 XRF result of ferrophosphorus slag

Fe	P	O	Si	Mn	C	Ca	V	Cr	Cu	Ni	Al	Mg
73.8	16.3	4.35	1.53	1.24	0.821	0.860	0.249	0.218	0.180	0.167	0.162	0.0971

实验过程: 称取一定质量的磷铁并加入氧化钙, 使原料磷铁中的二氧化硅和氧化钙的摩尔比为 1:1~3, 在球磨机上球磨混匀, 然后在压片机上进行压片 (压片 $\varnothing 25$ mm, 长度为 5~10 mm,

压力为 4~8 MPa), 将压片后的物料放入真空炉内石墨坩埚中, 关闭真空炉, 抽真空至残余压力约 10 Pa, 打开冷却循环水, 加热至指定温度, 保温 60 min, 冷却至室温取样, 上层渣样 a 弃去,

取下层产品 b 即脱硅磷铁分析检测。

3 实验结果

根据热力学分析在磷铁中加入适量氧化钙 (CaO)，使原料磷铁中的二氧化硅 (SiO_2) 和氧化钙 (CaO) 的摩尔比为 1:1~3，即可得到 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 中的一种化合物或两种以上组合的混合物，从而脱除磷铁中的 SiO_2 。由于氧化钙的熔、沸点较高 (熔点: 2572°C ，沸点: 2850°C)，实验研究发现，随着加入量的增加会使发生反应的温度增高，当 CaO 和磷铁中的 SiO_2 的摩尔比为 1:1 时，只有加热到 1573 K 时才会开始发生反应；而摩尔比分别为 1:2 和 1:3 时，升温至 1673 K 时不发生反应，而磷铁在温度为 1147 K 时就开始发生分解，随着加热温度升高会导致磷元素流失。因此，实验最终选取加入的 CaO 和磷铁中含有的 SiO_2 的摩尔比为 1:1，压力为 10~40 Pa，温度在 1573 K 反应时长 60 min 对磷铁原料进行脱硅实验研究，得到反应残留物，取上层渣样和下层产品作 XRD 检测，见图 2、3。

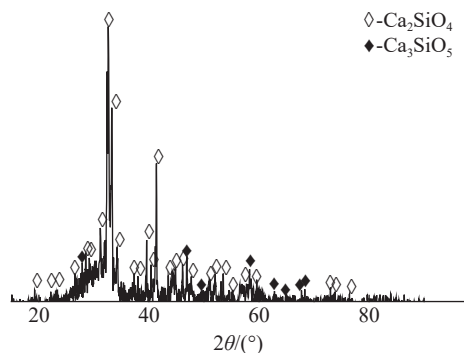


图2 1573 K 反应 60 min 上层渣样的 XRD
Fig.2 XRD patterns of the slags under 1573 K, 60 min

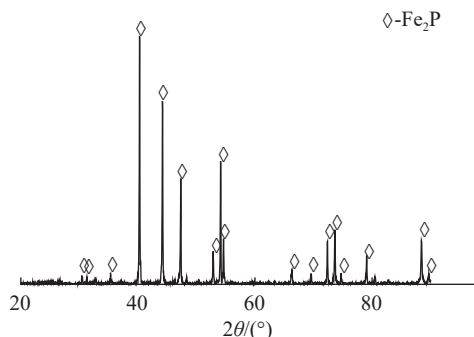


图3 1573 K 保温 60 min 的下层产品 XRD
Fig.3 XRD patterns of products under 1573 K, 60 min

由图 2 可以看出副产物磷铁加入 CaO 在温度

为 1573 K，恒温 60 min (10~40 Pa) 后形成的上层渣样 a 的主要物相是 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 ，说明磷铁原料中的 SiO_2 与加入的 CaO 在真空条件下经过高温烧结后以硅酸盐中 Ca_2SiO_4 、 Ca_3SiO_5 的形式形成炉渣与磷铁分离，上层炉渣硅酸盐的密度小，磷铁密度大，高温真空反应后明显分层，上层作为废弃物。与热力学计算中升高温度后生成的化合物以 Ca_2SiO_4 即 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 Ca_3SiO_5 即 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 一致。由图 3 可以看出副产物磷铁加入 CaO 在温度为 1573 K，恒温 60 min (10~40 Pa) 后形成的下层产品 b 中， FeP 的特征峰消失， FeP 发生了分解，主要以 Fe_2P 存在，经检测下层产品 b 硅脱至 $\text{Si} < 0.07\%$ 。

4 结 论

(1) 热力学角度分析向磷化工副产物磷铁中添加适量的 CaO，可以脱除其中的 SiO_2 。

(2) 对磷铁原料进行脱硅实验表明：加入的 CaO 和磷铁中的 SiO_2 的摩尔比为 1:1，在压力为 10~40 Pa，温度为 1573 K 反应时间 60 min 时，磷铁中的氧化硅以 Ca_2SiO_4 和 Ca_3SiO_5 的形式进入渣相与磷铁分离。产物下层为脱硅磷铁，经 XRD 表征主要以 Fe_2P 存在，脱硅磷铁经检测 $\omega(\text{Si}) < 0.07\%$ 。

(3) 脱硅磷铁既可以作为过渡金属磷化物催化剂的前驱体，又为磷化工副产物磷铁绿色循环利用提供了新思路。

参考文献：

- [1] 史艳梅, 张兵. 过渡金属磷化物作为高效电解水析氢及氢催化剂[J]. 科学观察, 2020, 15(6):59-61.
SHI Y M, ZHANG B. Transition metal phosphides as efficient catalysts for hydrogen precipitation and hydrogenation in electrolytic water[J]. Scientific Observation, 2020, 15(6):59-61.
- [2] 张红星. 汽柴油品质标准与清洁燃料生产技术手段[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2007(8):41-43.
ZHANG H X. Quality standards for diesel fuel and technical means for cleaner fuel production[J]. China Petroleum and Chemical Standards and Quality, 2007(8):41-43.
- [3] Z J Zhao, Z X Zhu, X B Bao, et al. Facile construction of metal phosphides (MP, M = Co, Ni, Fe, and Cu) wrapped in three-dimensional N, P-codoped carbon skeleton toward highly efficient hydrogen evolution catalysis and lithium-ion

- storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(8):30-41.
- [4] 侯朝霞, 李思瑶, 王凯, 等. 磷化物及磷基复合材料在二次电池中的研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(2): 2025-2033.
- HOU C X, LI S Y, WANG K, et al. Research progress of phosphides and phosphorus-based composites in secondary batteries[J]. Functional Materials, 2021, 52(2): 2025-2033.
- [5] 白倩. 磷铁真空热分解及磷铁加镍制备金属磷化物[D]. 昆明: 云南师范大学, 2016: 6-8.
- BAI Q. Vacuum thermal decomposition of ferrophosphorus and preparation of metal phosphides by adding nickel to ferrophosphorus[D]. Kunming: Yunnan Normal University, 2016.
- [6] 肖洁琼, 吴小宁, 王倩, 等. 过渡金属磷化物的制备及其催化性能研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(3):215-224.
- XIAO J Q, WU X N, WANG Q, et al. Progress in the preparation of transition metal phosphides and their catalytic properties[J]. Chemistry Bulletin, 2021, 84(3):215-224.
- [7] 朱对虎, 李平. 过渡金属磷化物催化剂综述[J]. 工业催化, 2019, 27(7):7-10.
- ZHU D H, LI P. A review of transition metal phosphide catalysts[J]. Industrial Catalysis, 2019, 27(7):7-10.
- [8] 朱晓辉, 邱臻哲, 白倩, 等. 磷化工副产磷铁の利用研究进展[J]. 无机盐工业, 2015, 47(2):6-8.
- ZHU X H, QIU Z Z, BAI Q, et al. Research progress on the utilization of phosphorus chemical by-product ferrophosphorus[J]. Inorganic Salt Industry, 2015, 47(2):6-8.
- [9] 付克明, 朱虹, 张勤善, 等. 湿法加碱-燃烧粉煤灰合成 P 沸石的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(6):32-34.
- FU K M, ZHU H, ZHANG Q S, et al. Synthesis of P zeolite by wet addition of alkali and combustion of fly ash[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(6):32-34.
- [10] 童军武, 孙培梅. 粉煤灰和氧化钙烧结过程的热力学分析[J]. 新技术新工艺, 2010(2):78-81.
- TONG J W, SUN P M. Thermodynamic analysis of sintering process of fly ash and calcium oxide[J]. New Technology and New Process, 2010(2):78-81.
- [11] 袁海滨, 李秋霞, 朱富龙, 等. 二氧化硅在真空碳热-氯化法炼铝过程中的行为[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2012(3):803-808.
- YUAN H B, LI Q X, ZHU F L, et al. Behavior of silicon dioxide in vacuum carbothermal-chlorination alumina refining[J]. Journal of Central South University: Natural Science Edition, 2012(3):803-808.
- [12] 刘予成, 李秋霞, 邱臻哲, 等. SiO_2 对氟磷酸钙真空碳热还原反应的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 3:293-296.
- LIU Y C, LI Q X, QIU Z Z, et al. Effect of SiO_2 on the vacuum carbothermal reduction reaction of calcium fluorophosphate[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 3:293-296.
- [13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- FU X C, SHEN W X, YAO T Y, et al. Physical Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2005.

Desilicification Reclying Ferrophosphorus Slag under Vacuum

BAI Qian, JING Bi, LI Qiuxia

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, Yunnan, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. For recycling the ferrophosphorus slag which a by-products of phosphorus chemical industry, the thermodynamic calculations and experimentally investigations of the removal of SiO_2 by added CaO were carried out. The results of thermodynamic calculations of the reaction between SiO_2 and CaO show that: the Gibbs free energy values of generating $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ are less than zero, when the temperature in $900 \sim 1700$ K range and molar ratio of $(\text{SiO}_2 : \text{CaO}) = 1 : 1 \sim 3$. It is feasible to generate calcium silicate by adding CaO , which can be used as a method of desilicification for ferrophosphorus slag. The experimental results show that: there are two layers of the products, i.e. Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 in the upper layer and Fe_2P in the lower layer when the pressure between $10 \sim 40$ Pa and the temperature 1573 K and molar ratio of $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1 : 1$. The final products were testified to be $\omega(\text{Si}) < 0.07\%$, which can be served as the precursor of transition metal phosphide and the potential feasibility of ferrophosphorus recycling.

Keywords: Metallurgical engineering; Ferrophosphorus; Desilicification; Metal phosphide; Vacuum