

真空蒸馏法制取低砷黄磷的理论研究

王平艳¹, 刘谋盛¹, 刘永成², 戴永年²

(1. 昆明理工大学 生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224;

2. 昆明理工大学 真空冶金及材料研究所, 云南 昆明 650093)

摘要: 对真空蒸馏法制取低砷黄磷进行了理论计算, 得到了磷—砷二元体系气液相平衡关系表, 从表中数据得知: 工业黄磷通过真空蒸馏可以得到含砷 1×10^{-6} 左右的低砷黄磷, 因此真空蒸馏法作为一种低污染的方法, 用于制取低砷黄磷从理论上是可行的.

关键词: 真空蒸馏; 低砷黄磷; 磷—砷二元体系; 气液相平衡

中图分类号: TQ024 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)02-0012-03

Theoretical Study on the Process of Low - arsenic Yellow Phosphorus Produced by Vacuum Distillation

WANG Ping-yan¹, LIU Mou-sheng¹, LIU Yong-cheng², DAI Yong-nian²

(1. Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China;

2. Institute of Vacuum metallurgy and material, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650093, China)

Abstract: The theoretical calculation of the process of low - arsenic yellow phosphorus produced by vacuum distillation has been made in this study, and the gas - liquid equilibrium relationship data table of phosphorus - arsenic binary system has been got. From the data table, the following result can be got: low - arsenic yellow phosphorus which arsenic content is about 1×10^{-6} can be got from industrial phosphorus by vacuum distillation, and because of its low pollution, vacuum distillation is theoretically feasible for producing low - arsenic yellow phosphorus.

Key words: vacuum distillation; low - arsenic yellow phosphorus; phosphorus - arsenic binary system; gas - liquid equilibrium

0 引言

随着科技的发展和社会的进步, 低砷黄磷作为食品、医药及电子等工业部门的原料已越来越受到人们的欢迎. 在食品工业中用于生产各种食品添加剂; 在医药行业中, 用于贸易市场免疫抑制剂、血管扩张药、脑代谢改善药等药品的原料; 在电子工业中, 用作电子设备和半导体的原料; 也用作生产磷化合物的原料.

目前生产低砷黄磷的方法有以下三种途径:

- (1) 采用天然的低砷磷矿石直接生产低砷黄磷;
- (2) 对含砷磷矿石进行预处理, 降低其中的砷含量后再通过电炉法生产低砷黄磷;
- (3) 以电炉法生产的工业黄磷为原料, 经二次精制制得低砷黄磷.

第一、二两种方法由于受到原料、能耗、环境污染等因素的影响而受到生产的限制, 用这两种方法生产的低砷黄磷脱砷度低, 一般仅能达到 50×10^{-6} 左右. 因此, 目前国内外对第三种途径进行了广泛的研究, 主要的方法有连续真空蒸馏法、合金减压法、浓硝酸法、混酸法以及分散吸附法等. 据所查资料表明, 目前国内尚无真空蒸馏法方面的报道, 因此, 本人从理论上对真空蒸馏法的可行性进行论证.

收稿日期: 2002-09-06.

第一作者简介: 王平艳(1973~), 女, 在读博士, 讲师; 主要研究方向: 精细化工及化学工程.

1 磷和砷的物理性质

磷和砷同属元素周期表 VA 族元素, 原子序数分别为 15 和 33. 磷在自然界中主要以金属磷酸盐形式存在, 砷为金属砷、灰砷、黄砷和棕砷, 通常制得的磷为 α-白磷, 砷为灰砷, 它们的物理性质见表 1.

表 1 磷和砷的蒸汽压^[2]

温度/℃	磷						砷				
	20	50	80	100	200	281	400	470	500	559	633
蒸汽压/Pa	26.7	37.3	185.3	483.4	25 464	101 325	800	3 733	5 133	44 529	10 1325

液态工业黄磷蒸汽压方程^[3]为:

$$\ln P_{vt} = A - \frac{[C(1 - Tr)^{1.5} + D(1 - Tr)^6]}{Tr} \text{ 其中}$$

$P_{vt} = P_v/P_c$: P_v —对比蒸汽压, P_v —磷蒸汽压, P_c —磷的临界压力(8.106 MPa)

$Tr = T/T_c$: Tr —对比温度, T_c —磷的临界温度(993.8 K)

由此可知:

$$2.303 \lg P_{v磷} = 15.062 121 - \frac{7.018 404(1 - Tr)^{1.5} - 0.964 256(1 - Tr)^6}{Tr} \quad (1)$$

$A = -0.845 994$, $C = 7.018 404$, $D = -0.964 256$

砷的蒸汽压与温度的关系为:

$$\lg P_{As} = \frac{-6 160}{T} + 11.945 \quad (2)$$

3 磷—砷二元体系气液相平衡

对于 A - B 二元体系, 气相成分用 A_g 和 B_g (质量分数), 液相成分用 A_L 、 B_L (质量分数) 表示^[4,5] 则:

在气相 $A_g + B_g = 1$

在液相 $A_L + B_L = 1$

$$\text{对气相有 } A_g = \frac{\rho_A}{\rho_A + \rho_B} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_A}{\rho_B}}$$

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{B}{A} \cdot \frac{r_A}{r_B} \cdot \frac{P_B^*}{P_A^*}$$

$$A_g = [1 + (\frac{B}{A}) \cdot (\frac{r_A}{r_B}) \cdot (\frac{P_B^*}{P_A^*})]^{-1}$$

ρ_A, ρ_B —分别为组分 A、B 的蒸气密度

A、B—凝聚态中 A、B 的质量分数

r_A, r_B —在 A - B 二元体系中 A、B 两组分的活度系数

计算某一温度的值时, 取一系列的 B/A, 及相应的 r_A, r_B 和 P_A^*, P_B^* , 即可得到系列的 A_g , 从而可得出 $A_g - A$ 气液相关系.

由(1)、(2) 式得 $P_{磷}^*/P_{砷}^*$ 在各温度下之值见表 2.

表 2 $P_{磷}^*/P_{砷}^*$ 在各温度下之值

温度/℃	100	150	200	250	300	400	500
$P_{磷}^*/P_{砷}^*$	1.47×10^7	1.19×10^6	1.61×10^5	3.12×10^4	7.82×10^3	8.36×10^2	1.42×10^2

$$\text{由式 } As_g = [1 + \frac{P_L}{As_L} \times \frac{r_p}{r_{As}} \times \frac{P_{磷}^*}{P_{砷}^*}]^{-1}$$

其中 P_L, As_L 分别为磷和砷在液相中的质量分率, 由于目前还缺乏 P - As 二元体系的活度系数值, 现假设 $r_p/r_{As} = 1$, 从而计算出对应不同液相组成, 在不同的蒸馏温度下通过真空蒸馏所得的气相(即产品)的组成为下表 3.

(下转第 16 页)

在7 m³的浸出槽中进行,加生活用水5 m³,一水硫酸锌800 kg,搅拌溶化后加入1 600 kg硼砂,加入0.5 kg分散剂反应.反应7 h后过滤,滤饼漂洗2次,洗水加约5 m³,滤饼漂洗脱水后送远红外烘箱在120℃下干燥11 h,烘干后破碎装袋,滤液、洗液处理后排放.工业试验得到的七水硼酸锌与小试成份相符,说明该工艺较稳定.

4 结束语

(1) 硫酸锌—硼砂制备七水硼酸锌在25~30℃,时间7~8 h,配料比为1,液:固=5:1条件下能够合成七水硼酸锌,该工艺稳定性好,操作简单,易扩大生产.

(2) 该工艺的后液还含有一定量的H₃BO₃、Na₂SO₄,综合回收这两种物质,将使整个工艺更加完善.

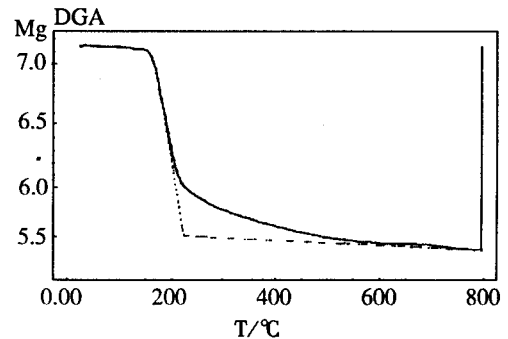


图2 热重分析图

参考文献:

- [1] 刘少敏. 生产低水硼酸锌现状的分析及新生产工艺的提出[J]. 宁夏工业学报(自然科学版), 1996, 8(4): 15.
- [2] 秦华军, 张立新. 阻燃剂的现状与展望[J]. 华东工业学报, 2001, 22(2): 25~30.

(上接第13页)

表3 对应于P-As二元体系不同液相组成在不同的蒸馏温度下所得的气相(即产品)的组成

T/°C	P_L	0.9	0.99	0.999	0.9999	0.99999	0.999999
	As_L	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
100	As_g	7.5475×10^{-9}	6.8613×10^{-10}	6.7995×10^{-11}	6.793×10^{-12}		
150	As_g	9.3148×10^{-8}	8.4680×10^{-9}	8.3917×10^{-10}	8.3041×10^{-11}	8.3834×10^{-12}	8.3833×10^{-13}
200	As_g	6.0×10^{-7}	6.2624×10^{-8}	6.206×10^{-9}	6.2×10^{-10}	6.2×10^{-11}	6.2×10^{-12}
250	As_g	3.5×10^{-6}	3.0×10^{-7}	3.203×10^{-8}	3.2×10^{-9}	3.2×10^{-10}	3.2×10^{-11}
300	As_g	1.41×10^{-5}	1.2×10^{-6}	1.0×10^{-7}	1.278×10^{-8}	1.3×10^{-9}	1.3×10^{-10}
400	As_g	1.33×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.1×10^{-6}	1.0×10^{-7}	1.2×10^{-8}	1.2×10^{-9}
500	As_g	7.81×10^{-4}	7.11×10^{-5}	7.0×10^{-6}	7.0×10^{-7}	7.0×10^{-8}	7.0×10^{-9}

4 结论

(1) 工业黄磷含磷量为0.999,从以上的理论计算结果表3可以看出:通过真空蒸馏所得的气相冷却后其中的含砷量可以达到 7×10^{-6} .

(2) 作者本人曾对真空蒸馏法回收磷泥中的磷进行过实验研究,在该研究中,当真空度为 150×133.322 Pa,蒸馏温度为450℃左右时,蒸馏所得的磷中含砷可达到 20×10^{-6} 以下,而磷泥中的磷含量较工业黄磷中的磷含量低,因此在蒸馏工业黄磷中,如果提高真空度、降低蒸馏温度(400℃以下),则通过真空蒸馏所得的气相冷却后其中的含砷量理论上可以达到 1×10^{-6} 左右.

(3) 真空蒸馏法,因其无废水、废气排放,因此与目前我国工业上从工业黄磷中制取低砷黄磷的其他方法相比具有低污染的优点.由以上几点可得出:用真空蒸馏法制取低砷黄磷从理论上是完全可行的.

参考文献:

- [1] 李国斌,苏毅,杨亚玲. 2Kt/a精制低砷黄磷装置工艺设计[J]. 化工设计, 1999, 9(6): 12~14.
- [2] 刘定富,敖先权,何强民. 黄磷脱砷的试验研究[J]. 贵州化工, 1999, 1: 13~15.
- [3] 汤德元,汤敏. 液态工业黄磷蒸汽压的测定和关联[J]. 化学工程, 1999, 27(6): 29~40.
- [4] 戴永年,杨斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2000. 19~58.
- [5] 吴国元,戴永年. 铝的低价化合物热分解法炼铝[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2001, 26(6): 106~108.