

全民办化学工业参考資料

土法鈣鎂磷肥生产經驗

江蘇省工業廳工業研究所

南 京 磷 肥 廠 編

湖北省黃岡專區化肥廠

化学工业出版社

全民办化学工业参考资料

土法钙镁磷肥生产经验

江苏省工业厅工业研究所

南京磷肥厂 编

湖北省黄冈专区化肥厂

化学工业出版社

本书介绍了江苏省工业厅工业研究所、南京磷肥厂、湖北省黄冈专区化肥厂三个单位研究、试制和生产土法钙镁磷肥的经验。

本书对于用反射炉和高炉生产钙镁磷肥的方法作了较详细的介绍，同时对于用磷矿石、蛇纹石、硫酸镁等不同配料烧制钙镁磷肥作了必要的阐述。

本书可供各地人民公社、小型工厂制造钙镁磷肥参考之用。

全民办化学工业参考资料

土法钙镁磷肥生产经验

江苏省工业厅工业研究所

南京磷肥厂编

湖北省黄冈专区化肥厂

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业登记证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092公厘1/32 1959年6月第1版

印张：1 $\frac{4}{32}$ 1959年6月第1版第1次印刷

字数：24千字 印数：1—1492

定价：(9)0.14元 书号：15063·0518

目 录

用硫酸鎂和磷灰石在反射炉中烧制鈣

鎂磷肥.....江苏省工业厅工业研究所第二研究室

土法高炉鈣鎂磷肥.....南京磷肥厂

我們是怎样試制成功土法

鈣鎂磷肥的.....湖北省黄冈专区化肥厂

用硫酸鎂和磷灰石在反射爐中燒制鈣鎂磷肥

江苏省工业廳工业研究所第二研究室

一、緒 言

根据党中央多快好省的建設方針，为了配合全国工农业大跃进，大力地支援肥料生产是很必要的。其中磷肥生产是不可缺少的一部分，在发展我国的磷肥工业中，过磷酸鈣的制造占有很重要的地位。但制造过磷酸鈣除了需要大量的磷酸外，还需要为数不小的硫酸，在目前硫酸供应不足的情况下，不消耗硫酸能制造磷肥的方法則值得推广，現介紹我所以硫酸鎂和磷酸为原料在反射爐內燒制的鈣鎂磷肥作大家参考。

鈣鎂磷肥中肥效成份，除含一定量的磷以外，还含有对植物有利的鎂。經国外长期試驗証明其肥效极为良好。苏联的試驗証明，在酸性土壤中，施用鈣鎂磷肥比普通过磷酸鈣有良好的肥效，特別对于砂土，則肥效更高。在碱性土壤中，則其肥效不如普通过磷酸鈣，美国的試驗証明，在酸性土壤中它具有普通过磷酸鈣相同的肥效，在碱性土壤中則肥效較差。日本試驗及施用結果証明，鈣鎂磷肥比普通过磷酸鈣具有更好的肥效，施用于大米比普通过磷酸鈣多增产 2~26%；用于小麦能多增产 4~49%；用于大豆多增产 7~13.6%；用于馬鈴薯多增产 2~32%；用于卷心菜多增产 8%；用于烟叶多增产 1~7%。我国使用時間不长，尙无完整的資料，从試驗結果中知道，如用于小麦每斤能增产 1.87~2.5 斤，油菜 1.14 斤。由上述，可以認為鈣鎂磷肥在我国用于酸性土壤（长江以南），将能得到很好的效果。

鈣鎂磷肥为碱性肥料，不溶于水，而溶于 2% 的檸檬酸銨溶液。在酸注土壤中易溶解而为植物所吸收。它能使作物耐寒、早熟，故

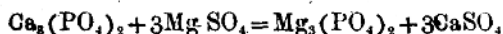
适宜于北方使用，对甜菜施用这样肥料，則能提高甜菜的糖量。鈣鎂磷肥可用作基肥和追肥，并对于长期使用硫酸銨的酸性土壤具有良好作用。

鈣鎂磷肥属于熔融磷肥，國內在云南省和四川省已經生产的原材料，有蛇紋石、白云石和磷矿，在电炉內燃烧，溫度要求在 1500°C 以上，成品枸溶率可达95%。根据鈣鎂磷肥的生成反应，含鎂的硅酸盐在高溫下，都能分解磷矿石。我們采用硫酸鎂在反射炉中烧制鈣鎂磷肥，也能获得枸溶率很高的效果。

利用硫酸鎂和磷矿烧制鈣鎂磷肥，在國內还是一种新的方法，它的特点是不需要太高的溫度。同时在湖盐或海盐地区大量蘊藏着硫酸鎂，即可用作烧制的原料，这对于簡化生产设备、降低生产成本、利用海盐副产品制造磷肥支援农业具有重要意义。

二、試制經過

反应原理：磷灰石与硫酸鎂加热处理以制造鈣鎂磷肥的主要反应。



这个反应在 $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 左右即能順利进行，并在这样的溫度下能得到較高的枸溶率。

我們經過試驗室試驗，又进行小型中間工場試制，在試驗过程中，采用了不同配料比、不同煅烧時間和不同煅烧溫度。

原料为錦屏的磷灰石及盐场苦卤里提取的硫酸鎂(脫水后用)，再加入一部分石英砂。其成分为磷酸(以 P_2O_5 計)29.72%；硫酸鎂(以 MgO 計)43.56%；石英砂(以 SiO_2 計)85.30%。

整个試制过程分二大部分：一为試驗室工作，一为小型中間工厂工作，現将分別叙述：

(一) 試驗室工作：

以不同的配料、溫度、時間的各種試樣進行煅燒，燒成後均經驟冷。

1. 配料比例試驗：

磷灰石與硫酸鎂採用相同比例，而石英砂採用不同比例，煅燒時間為廿分鐘，料溫為 1000°C 。成品的試驗結果如下：

配料比例：	有效磷(P_2O_5 計)	全磷量(P_2O_5 計)	枸溶率(%)
1:0.9:0.10	11.50	19.36	59.40
1:0.9:0.15	10.57	19.28	54.82
1:0.9:0.2	11.17	18.50	60.38
1:0.9:0.25	9.70	18.44	52.60
1:0.9:0.30	10.45	16.84	62.05

磷灰石與石英砂採用相同比例，而硫酸鎂採用不同比例。

配料比例	有效磷(P_2O_5 計)	全磷量(P_2O_5 %)	枸溶率%
1:0.7:0.2	8.29	16.90	49.05
1:1.1:0.2	10.43	15.87	65.72
1:1.3:0.2	13.75	15.18	90.57

2. 煅燒溫度的試驗：控制不同料溫在廿分鐘內，其試驗結果如下：

溫度	有效磷(P_2O_5 %)	全磷量(P_2O_5 %)	枸溶率%
900°C	8.926	17.26	51.71
1000°C	12.62	18.34	68.81
1100°C	12.11	18.47	65.56

3. 煅燒時間試驗：採用相同的配料比例 1:0.9:0.2 料溫 1000°C ，進行不同時間的煅燒，其試驗結果如下：

煅燒時間(分)	有效磷(P_2O_5 %)	全磷量(P_2O_5 %)	枸溶率%
10	8.38	30.08	27.85
15	11.54	17.35	66.51
20	13.25	16.74	79.15
25	11.85	17.20	68.19

由上述的各种試驗数据可得知，以硫酸鎂和磷酸为原料燒制鈣鎂磷肥是完全可以的。各种条件下的試驗，至少可以說明以下一些問題：

第一、当磷矿量不变的情况下增加 SiO_2 和 MgSO_4 的比例，均有提高轉化率的作用，但同时也会使得成品中磷降低，因而使有效磷含量不高，为了兼顧这三种关系，我們認為磷矿与 MgSO_4 及 SiO_2 之比以 1:0.9:0.15 为佳。

第二、試驗中，10克試料在烟火炉熔融的时间为20~30分钟。

第三、燒制温度为 1000°C 。

鈣鎂磷肥燒制規律性，虽如上所述，但成品的試驗結果好坏、轉化率的高低，除上述条件对其有影响外；在燒制过程中，物料的攪拌，熔融物驟冷的快慢，都足以影响品質，造成很大出入。又成品分析取樣不均匀，也能使分析結果产生誤差。

(二) 小型中間工厂工作：

我們在試驗室工作的基础上，用反射炉进行了小型中間工厂試驗。茲將試驗情况叙述如下：

1. 工艺流程簡述(見所附5000吨鈣鎂磷肥生产工艺流程图)：

(1) 原料加工：

① 磷灰石先經錘击或粉碎机細碎，通过3毫米孔眼篩子，如原矿水分在5%以上必須放在烟道鉄板上烘至5%以下为止。

② 硫酸鎂是盐场苦卤池中冬季自然結晶的，俗名卤晶，主要成分为硫酸鎂($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，在使用前应堆置約一个月，使附着在晶体上的卤汁及水分失掉一部分。卤晶的脫水操作在烟道鉄板上进行，水分脫除后用錘击式磨粉机，或石碾或鉄碾磨細，細度与磷矿粉大致相同。

③ 砂子：用白色砂，細度在3毫米以下可不必加工。

(2) 配料：

在原料制成上述粉状后，按規定比例混合均匀，用人力翻拌，

或用拌和机搅拌均匀。

三种原料的配合有不同的配合比例，但以达到共熔点、提高轉化率为原則。我們采用 29~30% P_2O_5 的磷矿，其比例即用磷矿 100，硫酸鎂 90，砂子 15。若用較貧的磷矿燒制，則其比例略加改变即可。

(3) 熔融：

混合均匀的原料粉用手拉車輸送至炉頂加料斗內，然后送入炉內煅燒。

温度之高低按原料共熔点高低決定，我們在試驗过程中，采取 1000~1100°C。料子在炉內煅燒完全变成流动性熔体，即可認為已經变化完全，接近成熟，此时取出少許，立即浸入冷水，如变为玻璃状粒子，表明已經完全成熟，立即耙出，否則应当繼續煅燒数分钟。在熔体耙离炉門时，立即遭受冷却水的冲击，使料子突然冷却，散开分裂成細碎状落入冷水槽中，要避免发生結块現象，因为熔体結块时，块子內部逐漸冷却，使肥料有效磷降低。冷水槽愈大愈好，以不妨碍炉前操作为限，要尽量使冷水槽做高，以不妨碍冲水管的安装和出料为限。

冷水槽內安装鉄質套箱，四壁及底均有大量細孔，熟料落入鉄箱后，使用超重葫芦吊起鉄箱，用手推車推至后面，經短時間滴水后，將熟料倒在鉄板上烘干，鉄箱仍旧回至水冷箱內。烘干的成品由手推車送到磨粉間磨細，至通过 50 孔眼篩子为止，然后灌入紙袋并封口，每袋重量 50 公斤。

2. 設備：

(1) 反射炉：使用硫酸鎂制造鈣鎂磷肥，熔融温度在 1000~1100°C 即可，过高的温度不仅不必要，而且是有 害的。料子在炉內成熟后不应停留过久。在我們还没有得到丰富制造經驗之前，暂时采用反射炉較为合适。炉底面积为 4.8×1.8 米，炉頂裝有二个投料口，出料炉門亦为二处，可以同时投料出料，亦可各自单独操

作，煅烧时不宜用厚料层，每平方米每次出成品20公斤，估算台时产量为300公斤，为适合此种情况已经成熟的料子用人力由炉内耙出。

反射炉的操作方法及注意的问题：

- ① 反射炉在开炉前必须经过一定时间的烘炉直至炉膛烘干。
- ② 炉膛烘干后，若马上进行生产则立即投料。若由于别的原因需少隔片刻进行生产，则不能停火，至少应用微火维持炉温，因为若一停火，忽冷忽热会使炉发生裂缝从而使炉子寿命缩短。
- ③ 投料后，炉温必须维持正常，不能因料的加入而使炉温降低，不然会影响产品的质量。
- ④ 进料和出料的速度要快，使受热和骤冷均匀。

反射炉尺寸：

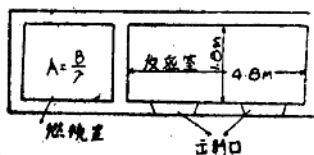


图 1

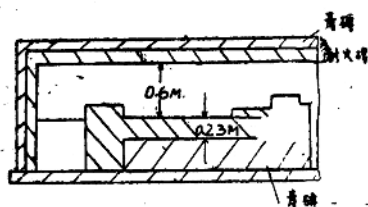


图 2

$$\text{反应室面积} = B = 1.8 \times 4.8 = 8.64 \text{米}^2$$

$$\text{燃烧室} = A = \frac{B}{2}$$

砌反射炉所用材料为青砖、耐火砖、角铁三种。烟囱砌圆形， $D_1 = 1.5D_2$ （上底与下底之比），要有适当之高度。

另外，在试验过程中，由于反应物不断放出腐蚀性的氯化氢气体，以及操作时要拿耙子不时搅拌，因此炉的内衬（耐火砖部分）很易损坏。故建议在操作时要特别小心，最好能

铺一层熟料，减少它的腐蚀程度。

（2）水冷槽 水冷槽用铁板制，高于地面60厘米，上口装出

水管，使热水外流；紧靠炉墙装冲水管，在熔体由炉内外流时，开动泵浦，由管内放出冷水冲散熔体。

- (3) 离心泵(水泵)动力, 2K.V.
- (4) 石磨式鉄磨: 动力, 15H.P.
- (5) 锤击式粉碎机, 动力, 7.5K.V.
- (6) 手推車
- (7) 磅秤等各种用具。

3. 成品及分析結果:

原料在反射炉内烧制成熔融的流动体。馬上耙出、驟冷，再經過烘干、磨細等手續，即为成品。我們取該項成品平均样进行分析，具体結果如下：

全磷(P_2O_5)=16.26%

有效磷(P_2O_5)=15.16%

轉化率93.2%

4. 生产过程中注意事項:

(1) 在开始生产前必須将炉子烘干，否則在煅烧过程中，炉温无法升高，并会产生忽高忽低現象，始終不能恒温。

(2) 加入炉中之料，必須拌和均匀，以免作用不完全，发生部分良好，部分不良之現象。

(3) 在煅烧过程中，必須經常攪拌，但時間不宜太长，不然会造成炉温降低現象。

(4) 熔融物出炉时，必須迅速，否則会发生凝結現象。

(5) 出炉之熔融物要立刻进行驟冷，若驟冷进行得不好，会使已轉化的 α 型的磷还原成 β 型磷(只有 α 型磷在土壤中能溶解而被植物所吸收)。

(6) 产品在送去磨碎之前，應該检查其是否已經得到充分干燥。否則，贮存于仓库中，会由于所含的硫酸鈣发生水化作用，而使产品結成硬块。

三、分析方法

(一) 磷矿分析：按一般矿物分析法，测定其中铁、铝、钙、镁、氟、硅，以及二氧化碳和水分，本文不再详述。

(二) 钙镁磷肥分析：

1. 全磷测定：

试剂：

钼酸铵溶液——(a) 溶解 54 克硝酸铵。52.6 克樟 檬酸及 68 克钼酸铵，于 136 毫升水中。(b) 253 毫升浓硝酸用 310 毫升水稀释，然后将溶液 (a) 缓缓加入，搅匀后加热煮沸，滴入数滴 10% 磷酸氢二铵溶液，再煮沸 5 至 10 分钟，放置过夜，然后吸取清液待用。

1% 硝酸钾溶液——20 克硝酸钾溶于 2000 毫升水中。

步骤：在分析天平上精确称取已磨细至通过 100 目筛孔的样品约 1 克，于 300 毫升蒸发皿中，加入 10 毫升硝酸和 10 毫升盐酸，在砂浴上加热煮沸，至将近干涸，再加入 10 毫升硝酸，再行蒸干。然后在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 脱水一小时，用 $6N\text{ HNO}_3$ 20 毫升，加热煮沸 5 分钟后取之。然后连同残渣一并洗入 250 毫升容量瓶中，加水稀释至刻度。以干滤纸过滤容量瓶中之溶液，然后取滤液 25 毫升放入 250 毫升烧杯中，滴加氢氧化铵，至沉淀生成，再加 $6N\text{ HNO}_3$ 至沉淀刚溶解为止。随后加热至沸，加入钼酸铵溶液 80 毫升，煮沸 2~3 分钟，冷却后即过滤沉淀，并且用 2% KNO_3 溶液洗烧杯四次，每次约 25 毫升。然后把沉淀移至漏斗中，以硝酸钾洗液洗，所得到的 25 毫升洗液中加入酚酞，并滴入 $0.3N\text{ NaOH}$ 溶液试验，所消耗的 $0.3N\text{ NaOH}$ 应不超过二滴，酚酞显红，则洗涤完毕。将沉淀和塞漏斗的棉花全部移入原烧杯中，加入 $0.3N$ 的 NaOH ，以溶解沉淀，再过量 5 毫升，用不含 CO_2 的蒸馏水稀释至 150 毫升，加入 6 滴酚酞指示液，用 $0.1N$ 硝酸钠，红色刚退，即为终点。

$$P_2O_5 = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \times 0.003086}{W} \times 100$$

式中：
 N_1 ——NaOH 溶液的当量浓度；
 N_2 ——HNO₃ 溶液的当量浓度；
 V_1 ——NaOH 溶液耗用的毫升数；
 V_2 ——HNO₃ 溶液耗用的毫升数；
 W ——吸取溶液相当于矿样的重量。

在生产控制中，全磷的沉淀是：称取0.1克样品，加入10毫升的硝酸，加热煮沸，滴加氢氧化铵，至沉淀生成；再加6N HNO₃，至沉淀溶解；加入80毫升钼酸溶液煮沸1分钟，然后过滤。以后则与全磷测定相同。主要是没有在105~110°C脱水，1小时之操作。

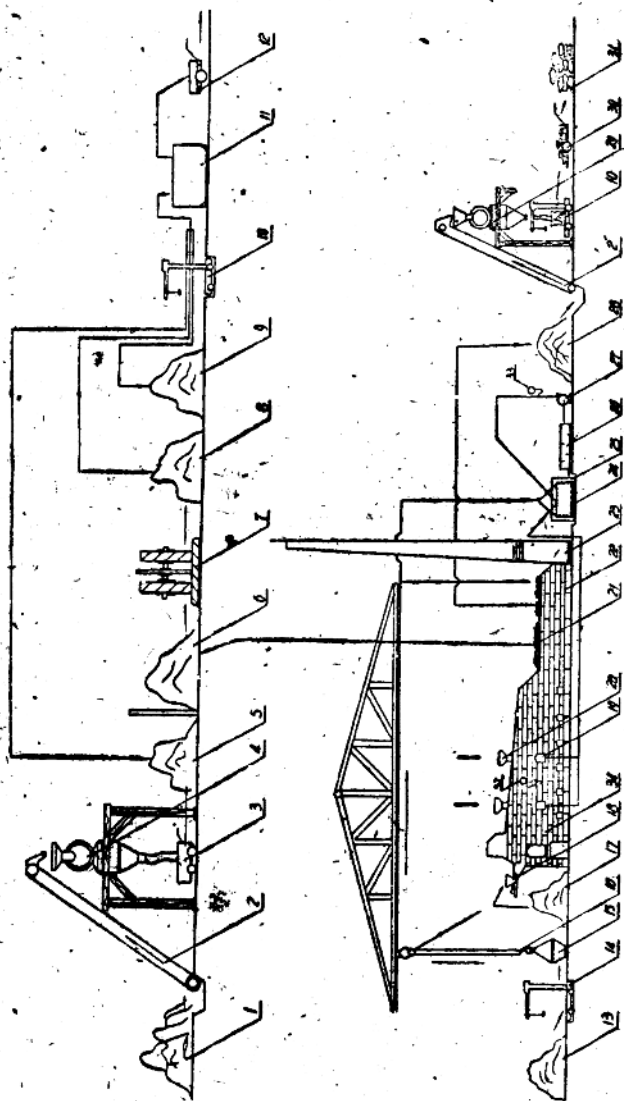
2. 有效磷测定：

试剂：20克檸檬酸溶于水。稀释成1000毫升即得。为了便于保存，最好加入0.25克水杨酸。

步骤：精确称取样品0.5克（磨细至通过100目筛孔）在一个干的200毫升的三角瓶中，加入50毫升2%檸檬酸，在20°±1°C不断振荡半小时，然后以干滤纸过滤，吸取滤液10毫升，于250毫升烧杯中，加入6N HNO₃5毫升，加热煮沸，以后按照全磷测定的方法加入氢氧化铵，至沉淀生成，继续操作。

$$\text{有效 } P_2O_5 = \frac{(N_1 V_1 - N_2 V_2) \times 0.003086}{W} \times 100$$

式中：
 N_1 ——NaOH 溶液的当量浓度；
 N_2 ——HNO₃ 溶液的当量浓度；
 V_1 ——NaOH 溶液的耗用毫升数；
 V_2 ——HNO₃ 溶液的耗用毫升数；
 W ——吸收溶液相当的样品重。



年产5000吨钙镁磷肥生产工艺流程图

34	反 射 爐		3	
33	压 力 計		1	彈簧式
32	热电偶 高溫計		1	
31	銹銹磷肥成品			
30	手 推 車	同12	2	
29	鑄式粉碎機	同 4	1	同 4
28	銹銹磷肥干料			
27	水 泵		2	
26	冷 水 池	水泥	2	冷却水用
25	金 屬 水 槽	5毫米厚鉄板	5	长宽高400×800×1000
24	金 屬 网	熟鉄	5	起湿熟料用
23	烟 囱		3	
22	长 烟 道	耐火磚	3	上面是鉄板干燥物料用
21	有 水 硫 酸 鐵			
20	加 料 口	鉄質		
19	出 料 口			
18	加 煤 斗	鉄質		
17	煤			
16	神 仙 葫 蘆 斗		4	起重量0.5吨
15	吊 磅	鉄制		
14	磅		1	
13	生 料 秤			
12	胶 輪 推 車	鉄制	1	
11	拌 料 槽	木質	2	长宽高2000×600×1500
10	磅 秤		2	
9	石 英 砂			粉状含SiO ₂ 98%以上
8	粉 状 硫 酸 鐵			顆粒在3毫米以下
7	石 磨	石質	1	磨盘φ2000 磨輪φ100×550
6	脫水后粗硫酸鐵			
5	磷 矿 粉			通过3毫米篩孔篩余20%
4	鑄式粉碎機	鉄壳碳鋼鑄	1	
3	胶 輪 手 推 車		3	
2	斗 式 升 降 机		2	
1	磷 矿 石			

編 号	名 称	材 料	数 量	备 注
-----	-----	-----	-----	-----

土法高爐鈣鎂磷肥

南京磷肥厂

一、產品介紹

(一) 名称 鈣鎂磷肥 (規格應為 P_2O_5 不小於 16%, MgO 12~14%, 水分不大於 1%)。

(二) 化學式 $Ca_3(PO_4)_2 + MgO \cdot (SiO_2)_x + CaO \cdot (SiO_2)_x$ 。

(三) 物理性狀 是一種墨綠或綠色的玻璃狀固體顆粒，乾燥不吸潮，流動性良好。

(四) 化學性質 能漬於植物根部所分泌的有機酸(根酸)中，是一種構漬性磷肥。不溶於水，故不會被雨水沖刷而流失。

(五) 用途 由於其中不僅含有磷(P_2O_5)，而且含有構漬性的鎂鈣硅等氧化物。鎂為葉綠素成份可使植物旺盛，使磷、硅的肥效提高。鈣不僅為植物中的有效成份，而且可使土壤中的酸性適當的中和，促進有機質的分解，生成良質腐植質；硅可保護植物生長，增加抗病蟲害能力，並防止倒伏。所以它的肥效在酸性和中性土壤中均接近或超過普通過磷酸鈣，在砂壤中，肥效更為顯著，可用作基肥與追肥。

(六) 在國民經濟中的價值

鈣鎂磷肥可以不經用目前非常缺乏的硫酸，並且可以使用含氧在硅或碳酸鈣鎂較多的低品位磷礦來進行生產，而且過程簡單，容易遍地開花。故大量生產鈣鎂磷肥，不僅可以滿足農業發展的急需，並且解決了如何合理綜合利用資源的難題。

經濟效果：按 1 斤鈣鎂磷肥增產糧食 1 斤半，籽棉半斤計算，施用 1000 噸鈣鎂磷肥可增產糧食 3000 萬斤折合人民幣 210 萬元，籽棉 1000 萬斤折合 300 萬元。

二、原材料

(一) 磷矿石 含 $P_2O_5 > 28\%$ ，块度15~50公厘。

(二) 蛇紋石 含 $MgO > 30\%$ ，氧化鋁 Al_2O_3 宜少，块度15~50公厘。

(三) 焦炭：灰份越少越好，块度70~100公厘，如无蛇紋石，可用橄欖石、白云石、硅石的混合物来代替。

三、生产方法

(一) 生产的简单原理及化学反应

鈣鎂磷肥是用磷矿石和含鎂矿物，按照一定配料范围，在焦炭燃烧所形成的高温下（約1400°C左右）熔化成熔液，以使磷矿中不能被植物吸收的主要成份——氟磷酸鈣 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ 結晶破坏，并以气体形式放出其中部分的氟。然后再用有压力的水，将其迅速水淬驟冷，这时溶液在高温下的结构突然被固定下来，并形成玻璃状的固体顆粒，阻滯了氟磷酸鈣的重复結晶，而形成一种含有枸溶性（即能溶于2%檸檬酸或中性檸檬酸鉍溶液中）的磷酸三鈣、硅酸鈣和硅酸鎂的复合肥料。

生产过程中主要两大关键是配料和水淬。茲分述如下：

1. 配料

根据所用原料中的 P_2O_5 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 含量进行配料。一般配料中各分子数比（或称模数）的使用范围可参考下列数据

P_2O_5 1分子， CaO 3.0~5.0分子，

MgO 0.5~2分子， SiO_2 1.0~3.0分子。

但最确当的比数，仍須根据不同原料的成分，进行試驗后再确定。

如四川乐山磷肥厂使用峨眉磷矿制造鈣鎂磷肥时控制下列比值：

$$\text{石酸性度比} = \frac{CaO + MgO}{SiO_2} = 2.0$$