

全民办化学工业参考資料

**土法制磷酸、磷酸氢二鈉  
和飼料磷酸三鈣**

化学工业部华东設計研究分院 編  
南 京 磷 肥 厂

化学工业出版社

本书对土法制磷酸、磷酸氢二钠和饲料磷酸三钙的生产方法、生产流程、原材料消耗定额、设备、分析方法以及使用说明作了较详尽的介绍，并附有设备和流程图。

本书可供各大、中、小城市，人民公社建设这类工厂和生产参考用。

全民办化学工业参考资料  
土法制磷酸、磷酸氢二钠  
和饲料磷酸三钙

化学工业部华东设计研究分院 编  
南 京 磷 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许可证出字第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： $\frac{24}{16}$  插页：2 1959年6月第1版第1次印刷

字数：17千字 印数：1—3040

定价：(10) 0.14 元 暂号：15063·0506

## 目 录

- 一、土法制磷酸、磷酸氢二钠..... 1
- 二、土法制饲料磷酸三钙..... 9

# 土法制磷酸、磷酸氢二钠

## 一、引言

随着我国国民经济大大跃进，各有关部门对磷酸盐的需要亦日益增加，为了迅速解决需要问题，就必须遵照中央关于“发动全民办工业”，使工业下乡“遍地开花”的指示，坚决贯彻大中型相结合的工业设计方针，在执行这个方针中，特别是推广“土法”生产，将有很大的意义。为此，化学工业设计院华东设计研究分院特将所属土法磷酸盐卫星厂的磷酸氢二钠生产方法，操作条件，消耗定额，分析方法写成这份资料以供各地建厂时参考。各地如果在生产操作上需进一步了解的话，可组织人力至南京大厂磷化学工业设计院华东设计研究分院磷酸盐厂参观实习。

## 二、磷酸氢二钠的性质、用途及规格

磷酸氢二钠  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，无色结晶体，斜或单斜晶形，在空气中能逐渐风化脱水成白色的无水物。熔点很低，在  $50^\circ\text{C}$  以上就要熔化。

磷酸氢二钠主要应用于水的净化工业上，它能和溶于天然水中的，使水“硬化”的钙盐、镁盐、铁盐相互作用，使这些金属生成絮状不溶性的沉淀。因此，水就得到“软化”。水的软化作用能消除水垢和防止锅炉壁上生成水垢。因此，它对于蒸汽机车、热电站以及其他工业用水的单位有着甚为重要的意义。

磷酸氢二钠在人造丝工业上亦得到广泛的应用。它可以增加人造丝的弹性与固性，并改善其着色能力。

除以上两种用途外，它还应用于搪瓷、鞣革、食品、医药、触媒等工业上。

磷酸氢二钠在国内尚无统一规格，化工原料公司暂分含  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  96~98% 与含  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  92~96% 二种，土法生产  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  可达98%。

现在苏联国定标准列表于下，以供参考：

磷酸氢二钠质量(按 ГОСТ 451-41)

組 成 部 分	含 量			
	食 用	工 业 用		
		1 級	2 級	3 級
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 不少于	96	96	92	88
硫酸盐换算成 $\text{SO}_3$ 不多于	0.1	0.1	1.0	2.0
铁 Fe 不多于	0.02	—	—	—
硝酸盐 $\text{NO}_3$ 不多于	0.03	—	—	—
$\text{H}_2\text{S}$ 組重金屬不多于	0.002	—	—	—
砷 As 不多于	0.001	—	—	—
不溶物不多于	0.02	—	—	—
氯化物不多于	0.07	—	—	—

### 三、土法生产规模及经济意义

这里所述的生产规模是年产 150 吨磷酸氢二钠，规模的决定除了考虑一般专区及县级技术能力与劳动力情况外，同时也考虑到土法生产的特点。这样规模的工厂，设备非常简单，只要有缸，铁锅就行，既不需电，亦不需钢，厂房可以采用草棚。因此，建厂时间极短，如有现成草棚两天就可投入生产。生产磷酸氢二钠的方法也很简单，操作工人可由一般农民稍加训练即可，技术管理干部具有初中文化程度，略有一些化学知识就行。

土法生产磷酸氢二钠虽很简单，但其产值却很高，每天生产 500 公斤就有 1000 元产值，二天的钱可以建设第二个同样规模的工厂，如原料供应方便的话，每年可以获得很大的经济利益。

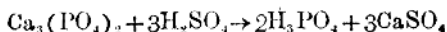
在生产磷酸氢二钠过程中，还可以收回副产品氟硅酸钠，它是农业上的杀虫剂，同时又可做木材的防腐剂与搪瓷工业的配料。生产过程的残渣(磷石膏，磷酸铁等)均可用于农业上施肥。

#### 四、生产方法与操作条件

制造磷酸氢二钠有两个步骤

1. 磷矿粉与硫酸反应生成稀磷酸。
2. 碳酸钠中和稀磷酸制造磷酸氢二钠。

**稀磷酸的生产过程** 将比重为 1.674(相当于 75%  $H_2SO_4$ ) 的硫酸 60 公斤置于大水缸中，慢慢倒入细度为 100 网目，含  $P_2O_5$  约 30% 的磷矿粉 55 公斤，用人工强烈搅拌，这时磷矿粉中的  $P_2O_5$  就与硫酸作用，生成磷酸与磷石膏。



反应时析出大量的热，使整个浆液温度升高到 70~80°C。为了保证料浆中液相与固相充分地接触，同时也便于后来的沉降分离起见，在加入磷矿粉的同时，还应加入比重为 1.1 左右的稀磷酸 100 公斤(第一洗涤罐的溶液)，以作稀释液用。反应一共进行四小时，然后停止搅拌，让磷酸浆液自然沉淀 12 小时，用陶制瓢取出缸中澄清液，即为半成品磷酸，含  $H_3PO_4$  约 25%，盛于贮缸中，以备制磷酸氢二钠之用，缸中稠厚的渣层，进行多次的逆流洗涤，以收回渣中的稀磷酸，直到最后一次清液比重象水一样为止。这样洗涤，次数约 5~6 次。洗净的磷石膏，可供农村中施肥。

**磷酸氢二钠的生产过程** 分二个工序：一为稀磷酸脱氟，回收氟硅酸钠；二为用碳酸钠中和脱氟磷酸，制造磷酸氢二钠。

##### (1) 氟硅酸钠的制取：

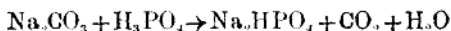
由于磷酸中一般含有 1.5~2.0% 的氟，因此采用碳酸钠预处理磷酸以收回氟硅酸钠：

将 25% 稀磷酸 70 公斤置于大缸中，倒入碳酸钠 2 公斤(相当于

其中和率1.5%左右)，剧烈搅拌30分钟，然后静置澄清45分钟，将清液取出这就是脱氟磷酸，可留作下步制磷酸二钠用。白色沉淀物进行过滤，滤液仍为脱氟磷酸，滤渣用清水洗涤，洗液可用以溶解碳酸钠，洗净之氟硅酸钠沉淀在搪瓷盘中烘干，研成白色粉末，包装即为副产品氟硅酸钠。

## (2) 碳酸钠中和脱氟磷酸制造磷酸氢二钠：

将脱氟磷酸60公斤置于大水缸中，然后，加入以第一次洗液溶解好预先加热到90°C的碳酸钠溶液，剧烈搅拌，直到酚酞试剂变红为止(pH值=8~9)这时的反应如下：



反应过程中，由于pH值的增大，存在于磷酸中的铁、铝杂质以磷酸铁、铝形式沉淀下来，听其沉清12小时，上面的清液即为磷酸氢二钠溶液。下面的渣滓进行多次的逆流洗涤，以收回渣中的可溶物质，直到清液比重与水一样为止。洗涤次数约6次，最后将渣用细布滤干，送往田里施肥。

磷酸氢二钠溶液送往大铁锅中蒸浓，当浓缩到比重等于1.2~1.28时，就将浓液用细布过滤，滤液放在缸中自然冷却24小时，就形成斜方晶形的磷酸氢二钠结晶，取出，用竹篱筐滤去母液，再用清水洗涤一次，结晶，放到阴凉处晾干，包装于布袋中，即为磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )成品。母液与洗液重新送回锅中，循环使用。

附：磷酸与磷酸氢二钠流程图

### 五、原料規格及消耗定額

原 料	規 格	消 耗 定 額
1. 磷矿粉	$P_2O_5$ 30% 細度100目	1.1吨/吨 $Na_2HPO_4 \cdot 1.12H_2O$
2. 硫酸	98.5%	0.9吨/吨成品
3. 純碱	$Na_2CO_3 = 85\%$	0.5吨/吨成品

注:

- (1)  $H_2SO_4$  在20%以上均可应用。
- (2) 矿粉品位低于30%亦可适用。

### 六、操作制度与人員表

1. 操作制度：每天三班，24小时操作。
2. 人員：

名 称	人 数
磷酸操作工	10人
氫硅酸鈉操作工	4人
中和操作工	4人
洗滌操作工	4人
蒸发結晶操作工	8人
包装及运输工	4人
厂长兼技术員	1人
供銷兼會計	1人
共 計	36人



## 七、設備投資及成本估算

## 1. 設備一覽表

設備名稱	規 格	數 量
大 缸	陶瓷 $\varnothing 1000 \times 1000$ 厘米	72 个
大 爐	鐵 $\varnothing 1400 \times 1000$ 厘米	2 个
爐 灶	磚砌 $3600 \times 1800 \times 1000$ 厘米 有二个爐膛并附干燥坑	1 座
竹 篙	竹 $\varnothing 1000$	8 个
濾 布		
比 重 計		

投資共約3000元

## 2. 厂房:

采用以芦席为盖,竹篙涂泥为墙的大草棚,厂房面积約216米<sup>2</sup>。  
如有現成的旧庙宇、祠堂、草棚均可适用。

## 八、每噸磷酸氢二鈉成本估算

項 目	單 价	總 价
磷 矿	75元	82.5元
硫 酸	120元	108.0元
純 碱	200元	100.0元
煤	26元	104.0元
水		25元
工 資		83元
折 旧		30元
		共計 534.50元

每噸磷酸氢二鈉化工原料公司收购牌价(南京)为1700元,副产氟硅酸鈉等均未計在內。

## 九、劳动保护:

1. 倒浓硫酸时, 应带橡皮防护工具。
2. 萃取磷酸时, 因氟化氢气体逸出, 因此, 需有良好之通风条件, 操作人员并需带口罩。
3. 最好穿工作服, 以免衣服腐蚀。

## 十、分析方法

1. 磷酸分析: 只做 $H_3PO_4$ 浓度分析

(1) 分析方法: 酸碱滴定法

(2) 分析仪器及试剂。

仪器: 三角锥形烧瓶二只, 吸管二支, 有刻度吸管一支, 滴定管一支。

试剂: 蒸馏水、甲基橙、氢氧化钠溶液、酚酞试剂。

(3) 分析步骤:

吸取磷酸成品 2~3 毫升置于三角锥形烧瓶中, 加适当量之蒸馏水, 滴入 2~3 滴甲基橙呈红色, 用 NaOH 溶液滴定至甲基橙变无色, 并记下氢氧化钠溶液消耗量为 B, 加入酚酞试剂 2~3 滴, 再用氢氧化钠溶液滴至酚酞变红, 并记下氢氧化钠溶液消耗量为 A。

(4) 分析结论及计算方式:

分析后当  $A > B$ , 表示缸内硫酸完全与磷矿粉反应完毕, 在成品中无硫酸存在。其计算公式如下:

$$\text{浓度 } H_3PO_4 = \frac{0.038 \times N \times B \times 100}{V} \text{ 克/100毫升}$$

$$H_2SO_4 = \frac{0.049 \times N \times (A - B) \times 100}{V} \text{ 克/100毫升}$$

式中: N —— 氢氧化钠的当量浓度;

A —— 酚酞变红 NaOH 溶液消耗量;

V——吸取产品的毫升；

B——甲基橙变黄NaOH消耗量。

分析后：当 $A < B$ 表示缸内硫酸未与磷矿粉反应完毕，缸内成品中有过剩硫酸。

$$H_3PO_4 = \frac{0.098 \times N \times A \times 100}{V} \text{ 克/100毫升}$$

$$H_2SO_4 = \frac{0.049 \times N \times (B - A) \times 100}{V} \text{ 克/100毫升}$$

## 2. 磷酸氢二钠：（只做浓度测定）

（1）分析方法：酸碱滴定法

（2）分析仪器及试剂：

仪器：分析天平台；吸管三支；三角烧瓶一只；酒精灯（或小电炉）

滴定管（连架）一套；

试剂：蒸馏水、盐酸、甲基橙、氢氧化钠溶液、酚酞试剂。

（3）分析步骤：称取产品0.5克左右置于三角烧瓶中用蒸馏水充分溶解，滴入甲基橙2~3滴；加HCl溶液中和至甲基橙变红并过量3~5滴为止。加热煮沸1~2分钟后，冷却至室温，用氢氧化钠溶液滴定至甲基橙变黄，加入酚酞试剂2~3滴，再用氢氧化钠溶液滴至酚酞变红（微红后过量3~4滴），并记录其氢氧化钠消耗的数量为A毫升

（4）分析后浓度的计算：

$$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O \% = \frac{358 \times A \times N \times 100}{W \times 1000}$$

式中：

A——甲基橙变黄滴至酚酞变红所消耗的氢氧化钠毫升数

N——NaOH当量浓度；

W——样品重量。

## 土法制飼料磷酸三鈣

为了滿足畜牧业及农民副业生产家畜家禽之补剂飼料我厂曾于1958年3月进行用坩堝炉法試制飼料磷酸三鈣1958年8月又进行用0.5米<sup>2</sup>反射炉法試驗均获得預期的效果(见南京磷肥厂土法脫氟飼料磷酸三鈣的制造1958年9月)。后来,我們又于9月份用3米<sup>2</sup>的反射炉进行中間試驗,其結果总结如下:

### 一、飼料磷酸三鈣的性質及用途:

飼料磷酸三鈣其主要成分是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 并带有 $\text{CaSO}_4$ 的混合物,是粉状乳白色至淡黄色或棕色沒有异味作为家畜家禽之矿物飼料,使用后可改善动物之体質及提高肉之产量,其效果不次于沉淀磷酸鈣。

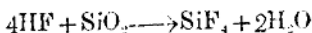
### 二、当將普通通过磷三鈣进行加热时其化学反应如下:

1. 在 $570^\circ\text{C}$ 以前主要生成偏磷酸盐  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

2. 在 $570\sim 820^\circ\text{C}$ 时,偏磷酸盐及 $\text{CaSO}_4$ 反应生成焦磷酸盐  
 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{CaSO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{SO}_3$

3. 在 $820\sim 1200^\circ\text{C}$ 时焦磷酸盐轉变为磷酸三鈣  
 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaSO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{SO}_3$

4. 其中氟硅酸則成 $\text{SiF}_4$ 气体逸出



当 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 时,氟的逸出率可达98%。

### 三、对原料的要求:

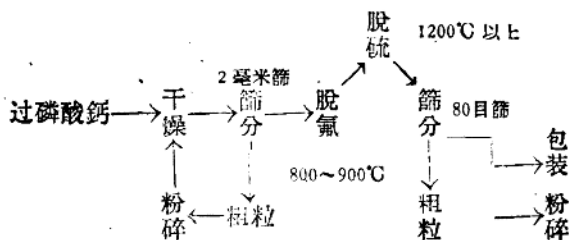
制造飼料磷酸三鈣的原料是普通通过磷酸鈣,这种普通通过磷酸鈣

是要經過熟化(堆置15~20天)。未經過中和的過磷酸鈣其中成分要求如下:

- $P_2O_5$  轉化率: 不低於 90%;  
 含砷量(來自硫酸中): 不低於0.07%;  
 重金屬( $H_2S$ 系): 不低於0.045%。

#### 四、中間試驗進行步驟及結果:

##### 1. 3米<sup>2</sup>反射爐製造飼料磷酸三鈣的工藝流程示意圖:



##### 2. 原料分析:

###### (1) 過磷酸鈣分析表

水份%	全 $P_2O_5$ %	有效 $P_2O_5$ %	游离酸%	轉化率%	重金屬%	砷 %
13.54	19.46	17.69	8.52	91	0.004	0.0002

###### (2) 干燥后的物料假比重

不搖實	搖實
0.95	1.03

##### 3. 工藝條件的試驗:

## (1) 反射炉溫度測定

測定地点	1号加料口	2号加料口	3号加料口
溫度	1200~1300°C	1000~1100°C	800~900°C
	1200	900~1000°C	700~800°C
	900~1000°C	700~850°C	500~650°C

## (2) 溫度对煅烧時間和成品質量的影响

試号	料层厚度 (公分)	进加料口 溫度 °C	半 成 品		成 品		
			脫氟時間	F %	脫氟時間	F %	SO <sub>3</sub> %
9A03	5~7	1000°C	4小时	0.1555			
9A08	〃	〃	〃	—	6小时	0.115	8.72
9A11	〃	〃	〃	—	5小时	0.1257	9.40
9A33	〃	800~900°C	〃	—	5小时	0.02114	12.09
9A35	〃	〃	5小时	0.0193	6小时	0.02124	10.5
9A38	7	〃	4小时	0.017	7小时	0.01915	11.68

从上表說明溫度高于 1000°C 时則脫氟困难，脫氟溫度应保持在 800~900°C 之間为宜。

## (3) 翻动次数对成品質量的影响

試号	料层厚度	脫氟区翻动 間隔時間 (分)	进加料口 溫度 °C	脫硫区翻动 間隔時間 (分)	成 品 分 析	
					F %	SO <sub>3</sub> %
9A14	5~7	40	800~900	40	0.107	11.69
9A15	〃	40	〃	〃	0.093	9.94
9A33	〃	20	〃	〃	0.02114	12.09
9A35	〃	〃	〃	〃	0.02124	10.5
9A38	〃	〃	〃	〃	0.01915	11.68

## 4. 小 結:

由上列几个表的試驗数据可总结如下:

制造飼料磷酸三鈣的主要关键是脫氟的溫度与脫氟時間問題。

因为温度低时(低于 $800^{\circ}\text{C}$ 时),则脱氟的时间就会延长,但如温度过高时(高于 $1100\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ),则氟与磷酸三钙化合生成氟磷灰土以后则难以将氟除去,由于用反射炉制造饲料磷酸三钙在物料搅扒上不如回轉炉均匀。如翻动次数太多,则影响炉温下降,如翻动次数太少,则又使物料表面部分温度过高而物料内部呈结块状态以致脱氟不能完全;根据表1、2、3、4的试验结果证明:

(1) 料层厚度:以5~7厘米为适宜。

(2) 温度以2号加料口(炉中间的温度,即脱氟区与脱硫区之分界点 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 为宜。

(3) 翻动次数:脱硫区以每40分钟一次,脱氟区每20分一次为宜。

(4) 脱氟时间:当脱氟区加入新料开始应保持脱氟的温度 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 的时间为4小时(4个小时以后将温度提高)。

## 五、試驗操作說明:

### 1. 原料处理:

将熟化好而未中和的普通过磷酸钙经称量后放入铁锅内,用煤火直接干燥,同时要不断的搅扒翻动,以免底部焦化。当干燥后,用2毫米铁筛将大颗粒筛去,细粉放入干料容器内供作饲料磷酸三钙之用,粗粒再送回过磷酸钙车间作为肥料或者用球磨机粉碎后供作饲料磷酸三钙使用,在干燥过磷酸钙时操作者应带有防毒口罩以免中毒。

### 2. 煅烧:

当开炉时,炉前后均加入干燥好的新料160公斤,这时炉前各部脱硫区温度不应超过 $1000^{\circ}\text{C}$ ,这时可以不开透风机(1号加料口)每隔20分钟炉前后均进行翻动一次,在翻动时要注意死角及结块现象,一定要翻动均匀周到,把结块的物料打碎以便脱氟完全。经过4~5小时可将温度提高,开动透风机,将热电偶移至2号加

料口，控制溫度 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 左右，以使爐前部脫硫區進行脫硫而爐後部仍進行脫氟（3號加料口溫度保持 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ ）。脫硫時，爐前脫硫區每40分鐘翻動一次，脫硫時猛加爐溫至 $1200^{\circ}\text{C}$ 以上則脫硫區物料可以充分脫硫；使成品中含硫量大大減低，而爐後部（原脫氟區）的物料亦可進行部分地脫硫，這樣可大大減少脫硫時間；爐後脫氟區仍為每20分鐘翻動一次，約經 $4\sim 6$ 小時，由爐前2號出料口將物料取出，放冷，如物料大部分成紅棕色（因越南礦含有錳之故）即為脫硫完畢，立即將爐前部的物料扒出。同時將爐後部的物料用人工扒出（如爐子為大型可以由後部推至爐前部）再加入爐前區進行脫硫，這時爐後面再加入新料進行脫氟，操作方法同前進行下去。

3. 成品處理：

4. 中間試驗成品的質量：

試 號	化 學 成 分			
	全 $\text{P}_2\text{O}_5\%$	可溶于0.4%鹽酸的 $\text{P}_2\text{O}_5\%$	F%	$\text{SO}_3\%$
9A33	32.33	26.65	0.02114	12.09
9A35	32.56	25.67	0.02124	10.5
9A38	33.58	26.32	0.01915	11.63

#### 六、每噸飼料磷酸三鈣之消耗定額：

原 燃 料 名 稱	規 格	單 位	消 耗 定 額
過 磷 酸 鈣	有效 $\text{P}_2\text{O}_5$ 18%，轉化率93%	噸	1.9
烟 煤	7000仟卡/公斤	噸	4.54
电		度	11.0
人 工		工日	25

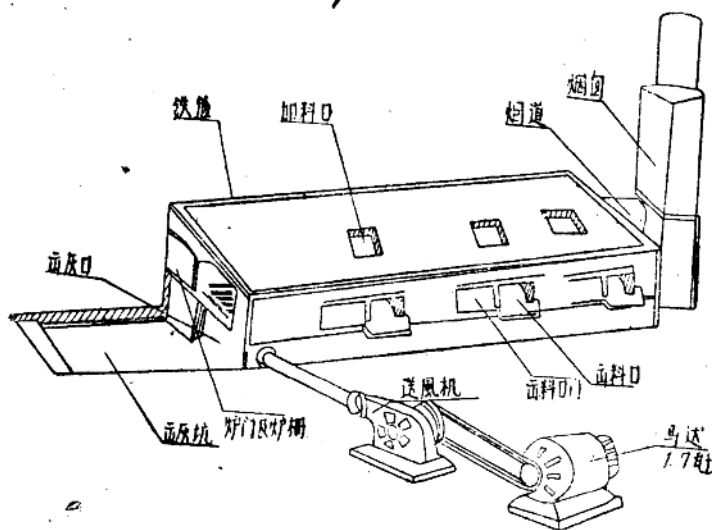


将冷却后之成品放入球磨机内，每次加料40公斤，球磨中磨1小时后将料取出，用80目筛子将粗粒筛去，再送入球磨机内粉碎成细粉，再用两层牛皮纸的纸袋进行包装，每袋容量以10~15公斤为宜。

### 七、对设备上改进意见：

由于我们对大型反射炉来制造饲料磷酸三钙尚无经验，尤其对反射炉的构造和修建都是一二名普通瓦工和几个普通工人来修筑的，因而对反射炉的结构上尚存在着部分缺点，通过这次中间试验，我们对反射炉的改善意见如下：

(1) 出料口位置太低，现在的反射炉距地平仅0.4米，当操



反射炉透视图

罐底面积：3米<sup>2</sup> (3000×1000毫米)  
外形尺寸：5340×1700×1330毫米  
生产能力：饲料磷酸三钙10吨/日