

内部资料
注意保存

钙镁磷肥玻璃体结构理论 及配料依据

——关于开发玻璃结构因子配料法的工作报告——

许 秀 成*

化工部郑州工学院化工系磷肥研究组

——1983. 元——

* 参加开发此项研究的还有：张宝林、赵尔胜、孙以中、樊继轩、王光龙等人。

目 录

钙镁矽肥发展简史

第一章 钙镁矽肥玻璃体结构及研究方法

§ 1、钙镁矽肥制造过程中的物理化学变化	1
§ 2、玻璃体的特徵	9
§ 3、熔融体的析晶、玻璃化与反玻璃化	15
§ 4、钙镁矽肥玻璃体形成的条件	24
§ 5、形成玻璃体的结构因素	33
§ 6、从化学键键能来判别各氧化物形成玻璃 的能力	39
§ 7、钙镁矽肥玻璃中各离子所处的状态	42

第二章 钙镁矽肥生产中的配料依据

	55
--	----

§ 1、以主要氧化物分子比为配料依据	55
§ 2、以熔渣的酸碱度为配料依据	58
§ 3、以氧比 (Oxygen ratio) 为配料 依据	64
§ 4、以玻璃结构因子 (O_b / y_b) 为配 料依据	67
§ 5、钙镁矽肥的配料范围	72
§ 6、对各配料参数的评价	90

8.7. 玻璃结构因子配料法在钙镁磷肥生产中

的应用 106

参考文献 112

钙镁磷肥是我国主要磷肥品种之一，其产量居世界首位，近年
来并可向国外出口。

钙镁磷肥的全称为熔融钙镁磷肥，英文名称为 Fused
Calcium-magnesium Phosphate，可缩写为 FCMP，它
是一种表面具有许多微细裂纹的玻璃体，图 1-1 为河南叶县磷肥
厂生产的钙镁磷肥半成品电子显微镜扫描 (Scanning Electron
Microscope) 图片



图 1-1：钙镁磷肥半成品电子显微镜扫描图片 (1000 倍)

$C-P_2O_5$ 14.39% 枸溶率 98.6%，玻璃结构因子：2.91

钙镁磷肥发展简史

钙镁磷肥是德国 Uniwapo 在 1939 年首先取得实验室制造专利权。1943 年美国田纳西流域管理局（简称 TVA）的 J. H. Walthall 和 G. L. Bridger 利用高品位磷矿（含 P_2O_5 33%）与橄榄岩（含 MgO 45%）并掺以硅砂（含 SiO_2 96%）在 90 kw 的电炉中进行半工业性试验，制得含有效 P_2O_5 21.4% 的熔融钙镁磷肥。〔1〕

1946 年由美国 Permanente 冶金公司以磷矿与蛇纹石为原料用电炉法开始工业化生产，商品名为“Thermo Phos”〔2〕

二次世界大战后日本春日井、永井、安藤、金泽等人，进行了许多实验室研究工作，并由日之出化学工业公司和电气化学工业公司共同在群山利用现成的 900 kw 的电炉中进行试生产，产品取名“熔成苦土磷肥”，简称“熔小”。〔3〕

我国是较早开发钙镁磷肥的国家之一，早在 40 年代末期台湾肥料公司曾采用江苏海州磷矿（ P_2O_5 23%）与蛇纹石，在 300 KVA 的电炉中试制钙镁磷肥，产品含 P_2O_5 18~20%，灼烧率大于 90%〔4〕，1953 年云南省工业厅何宝璋等人，曾用 20 KVA 单相电弧炉以昆阳磷矿和武定县蛇纹石为原料试制钙镁磷肥，产品含 P_2O_5 21~22.8% 有效磷 18.8~20.7%，四川省工业厅并进行过类似的研究工作。

至 1963 年我国已建成一批容量为 400 KVA 及 1800 KVA

的电炉法钙镁磷肥厂。1957年上海化工研究院刘自强徐国治与浙江省化工研究所乔关根等人协作开展钙镁磷肥的科研工作。1958年完成了实验室配料、工艺条件试验及确定分析方法等工作，浙江化工研究所先后在金华、兰溪、利用钢铁厂闲置的小高炉（0.5m³、1.5m³、3m³、8m³）进行钙镁磷肥试生产。59年11月化工部在浙江省兰溪召开了第一次全国钙镁磷肥生产经验交流现场会议；1964年江西省东乡铜矿（现为东乡磷肥厂）利用30米³炼铁高炉生产钙镁磷肥获得成功，化工部在东乡又召开了第二次全国钙镁磷肥生产经验交流现场会议。1965年乔关根、李树成等人协助浙江省绍兴钢铁厂改造82米³炼铁高炉生产钙镁磷肥，这是我国目前钙镁磷肥中容量最大的、技术经济指标较好的高炉。

湖南化工研究所1964年开始出版了“中南钙镁磷肥”1966年改名“中南磷肥”对报导钙镁磷肥生产经验，交流科研成果起了积极的意义。

此外，成都工学院曾宏、上海化工研究院陈学成南昌、长沙磷肥厂刘士炼、江西樟树磷肥厂范表圻湖南石门磷肥厂谢叙平等人对我国钙镁磷肥的早期发展作了许多工作。*

*关于我国钙镁磷肥的早期历史是根据我们向有关单位索取的资料编辑而成，尚不全面，请其他单位继续向我们提供。

印度于60年代末期开始生产钙镁磷肥，产品有三种类型：普通钙镁磷肥（Thermophos）含有效 P_2O_5 ，16.5%；含钾钙镁磷肥（Thermophosphotash）含有效 P_2O_5 ，10~12%含 K_2O 5~6%；含微量元素钙镁磷肥（Thermicro）含有效 P_2O_5 ，5~8%，微量元素肥料3~4%。〔5〕

第一章 钙镁磷肥玻璃体的结构及研究方法

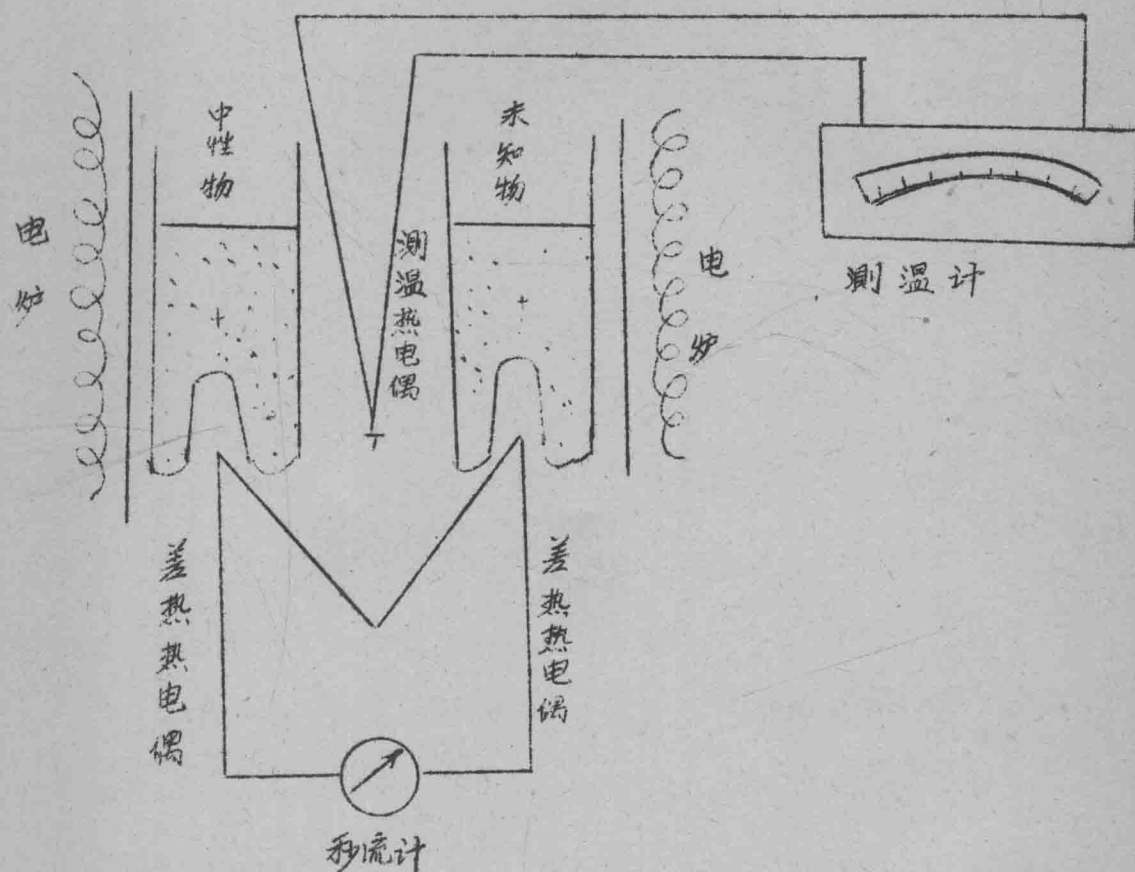
§ 1、钙镁磷肥制造过程中的物理化学变化

钙镁磷肥是由磷矿石，含镁硅酸盐矿石在高温下熔融，将熔融物骤然冷却，而获得的一种枸溶性磷肥。

对于这样一种多种物质所组成的固体混合物料要了解加热过程中每种固体物质，以及各种固体物质之间发生了什么物理的（相变化）或化学的变化，常用的是采用所谓“差热分析法”，

（Differential Thermal Analysis）差热分析仪就是利用物质在发生物理与化学变化时，一般都伴随着吸热或放热现象。将未知的物质与标准物质（例如 Al_2O_3 ）装入坩埚内，于电炉中同时加热升温，在某一温度下，由于某物质发生了吸热或放热反应，使未知的物质与标准物质产生了温度差，将此温差转化为电量纪录下来，并与已知的差热曲线对照与分析，便可推测物系中产生的物理的或化学的变化。

图 1—2 是差热分析仪示意图



图

中性物 (燃烧过的 Al_2O_3 ,) 在 $1000^{\circ}C$ 以下不发生任何热效应。

未知物, 设 T_1 : 温度下无任何物化变化, $t_1 = t_2$ 回路无电流。

在 T_2 温度下发生放热反应, $t_2 > t$, 回路有
电流

在 T_3 温度下发生吸热反应, $t_2 < t$, 回路有
电流

连续记录不同 T 下检流计指针的偏转可绘成曲线

———热差分析曲线

将制造钙镁磷肥所用的原料, (磷矿、钙磷矿石、焦炭灰石) 按一定配比混合后, 装入未知物坩埚中, 通过差热分析仪可研究钙镁磷肥制造过程中所发生的物理, 化学变化, 图 1—3 为钙镁磷肥制造过程中的差热分析曲线。

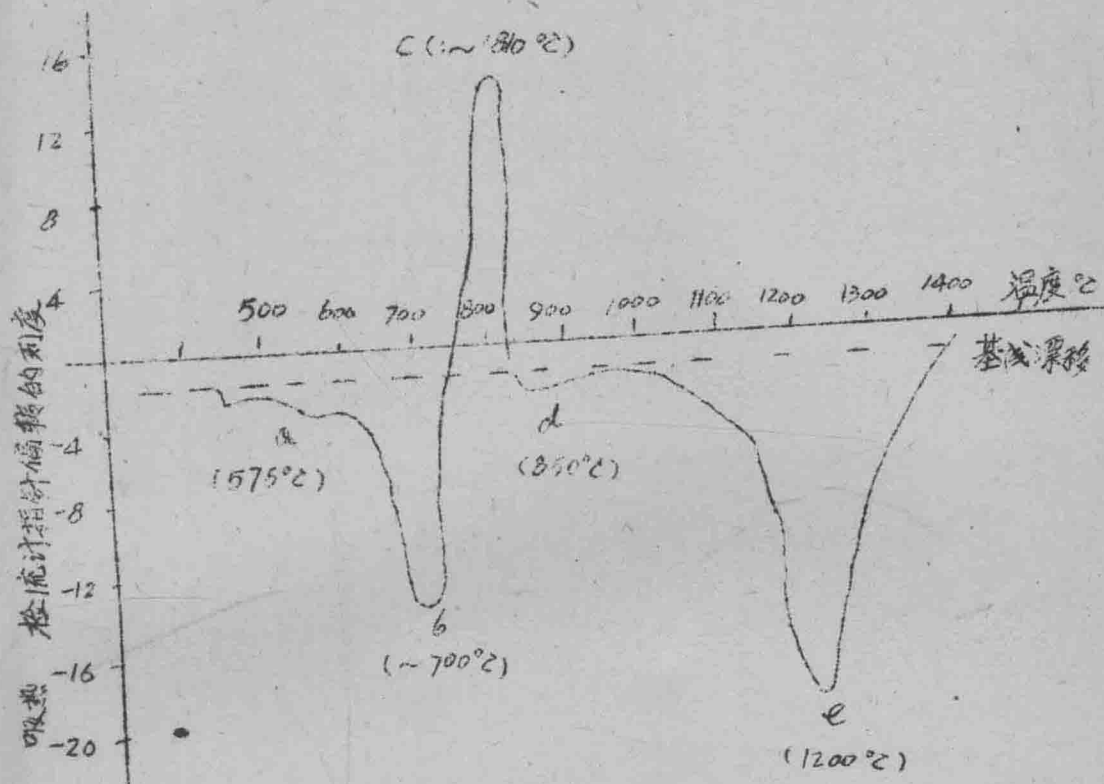


图1-3 钙磷基肥制造过程中的差热分析曲线

根据差热分析表明〔6〕磷矿，它纹石和硅砂混合物，在加热炉中加热时，于500°C以下主要进行着矿石附着水分的蒸发，伴随着轻微的吸热。

在575°C出现第一个吸热峰（图中a点），这相当于硅砂中B—石英→d—石英的晶形转变。这是一个吸热的相变过程，其相

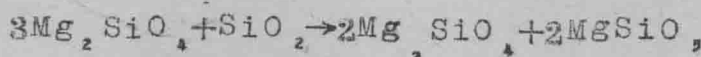
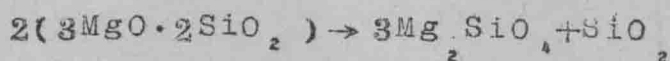
变热为180卡/克分子 SiO_2 (相当于3卡/克 SiO_2)。

从600℃左右开始,出现第二个吸热峰(图中b点),这是因为蛇纹石($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)由600℃左右开始脱除结晶水,在700℃左右成为最高峰,一直至770℃为止,蛇纹石完全脱除结晶水。其反应式如下:



蛇纹石通常含12%的结晶水,加热至770℃为止完全脱除结晶水的分解热为110~140卡/克蛇纹石。〔7〕

继续加热,在810℃左右,出现第一个放热峰,(图中c点)这是因为蛇纹石在800℃左右发生了下列硅酸镁再结晶的放热反应:



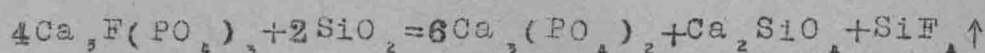
上式反应的放热量为15~30卡/克蛇纹石。

在800~1000℃之间,磷矿中所含 CaCO_3 (MgCO_3)分解放出 CO_2 ,所以出现如图d点的吸热峰,吸热量多少决定于磷矿中碳酸盐的含量,对灼烧减量为5%左右的磷矿,加热至1000℃为止碳酸盐的分解热为15~18卡/克。

当加热温度大于1000℃,物料开始烧结软化,伴随激烈吸热如图中e点,e点为1245℃,相当于该磷肥的软化熔融点。

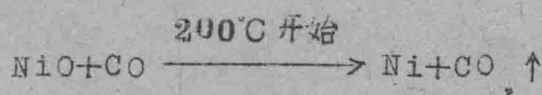
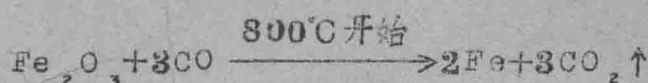
根据X射线衍射分析〔8〕，蛇纹石和硅砂首先非晶质化并熔融，随后至1250~1300℃磷矿亦软化，并最后溶入MgO-SiO₂系熔融体中。钙镁磷肥原料熔融热，对全P₂O₅，19.5~21.5%的钙镁磷肥为95~100卡/克。

在熔融状态下，除进行部分氟磷酸钙脱氟。

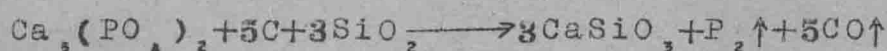


部分的氧化铁，氧化镍（蛇纹石中的杂质）被还原成含镍磷铁，

在1250℃以上时熔融成铁水，聚集在炉缸底部



部分的磷挥发损失：



此外没有进行别的反应，而原料各部分，分别以离子或离子状态存在于熔融体中，将熔体骤然冷却，则获得玻璃态的钙镁磷肥。磷肥中的磷更为有效状态，完全是玻璃化的结果。因此，要了解钙镁磷肥，就必须研究这种玻璃体的结构。

§ 2. 玻璃体的特徵

玻璃是大家所熟悉的一种物质。它外形是固态，但内部质点由

于缺乏远程有序而象液体。因此，从物质结构上来看，玻璃体是具有很小结晶能力的过冷液体。它是一种介稳定状态的物质。通常，液态在降温冷却至凝固点时，质点排成整齐的晶格而凝固成晶体。但是，某些物质在凝固点附近，粘度很大，当冷却速度很快时，质点来不及排列成整齐的晶格就凝固了，而成为玻璃态。玻璃体的结构相当于“冻结”了的液体结构，它们的结构中并无远程的顺序或周期性。图 1—4 表示结晶状态与玻璃状态的结构特征。虽然它们的结构单元均一样，但在晶体格子中，结构单元相互的取向是固定的，有规律的。而在玻璃体中就恰恰相反，这些结构单元相互之间的排列是缺乏规律的。

关于玻璃体的结构，过去主要有两种学说：

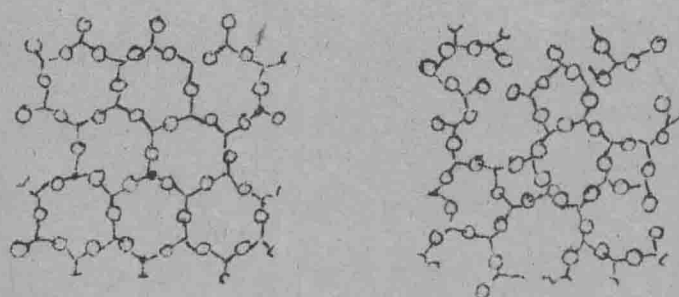


图 1—4 晶体结构（左）与玻璃体结构（右）的示意图

1、无规则网络学说：该学说认为玻璃体主要是由组成玻璃的离子、原子或原子团，相互不断联系着形成无规则的、连续的网络。而其它离子（所谓“调整物”或网络外体）与网络无结构上的联系，只是无规则地、统计地分布在网络的空穴中，该学说强调了玻璃性质中的均匀性、连续性和无序性。

2、晶子结构学说，该学说认为玻璃体是由一些超微晶体（晶子）所组成的。这些晶子很小，对石英玻璃而言仅 $10\sim 12\text{ \AA}$ 。它不同于一般有规则排列的结晶，而是带有晶格变形的有序排列区域，它们分散在玻璃中的无定形区域连续网络中，从晶子部分到无定形区域的过度是逐步完成的，而无明显的界限，晶子结构学说揭露了玻璃的微观不均匀性及近程有序性。

近年来，这两种学说逐渐接近，而提出了关于“玻璃结构无定形——晶子学说”。该学说认为，构成玻璃体的网络在小范围内也有一定的规律性，而且网络外体离子，在网络空穴中所处的位置也不是任意的，而有一定的配位关系。即玻璃体结构中，既存在缺乏远程规律性的网络，又存在近程有序性的晶子，不过这些晶子来不及长大，就“冻结”在网络中，用“远程无序、近程有序”来描述玻璃体的结构是恰当的。

从热力学上来说玻璃体是一种具有很小结晶能力的过冷液体。什么叫过冷液体？

例如：把温度大于 0°C 的水缓慢冷却至 0°C ，它就凝固成冰。但是把温度大于 0°C 的水急冷至 -5°C 时，它可以不冻结成冰。仍为液态的水。这叫过冷水。如果在这过冷水中加入晶种（如一小块冰）或者给以能量（如轻轻地震动它一下）。它会立即冻结成冰。再以钙镁磷肥熔融体来说。它在炉内温度大于 1400°C 。由料口放出使之缓慢冷却至熔点附近（ $1260\sim1320^{\circ}\text{C}$ ）、随着温度下降，质点的热运动减小，其平均动能也减小。以致它们常会聚合以一定形状排列而成为晶粒。即凝固成结晶态。但是由料口放出时立即用高压水淬使之急冷至 700°C 以下就成玻璃体（这也是一种过冷状态）的半成品。

良好的钙镁磷肥产品是一种完全的玻璃体物质，磷的枸溶率很高，若生产中配料不当，或操作不正常，则钙镁磷肥产品中含有磷灰石结晶，磷的枸溶率降低。

钙镁磷肥中是否析出有磷灰石结晶，可由 X—射线衍射分析确定，X—射线衍射（X—Ray diffraction）的基本原理为：

由 X—射线发生器 → X 射线 → 镍滤光片 → 某一波长的 X 射线 → 照射 FCMP 粉末 → 记录 X 射线衍射情况。

若钙镁磷肥中有结晶体，由于任一种物质的结晶体、晶面上的质点按一定的结构排列，即有固定的晶面间距 d ，这些晶面间距就相当于小狭缝，当 X 射线以不同的角度 θ 照射到晶面上时，如果能

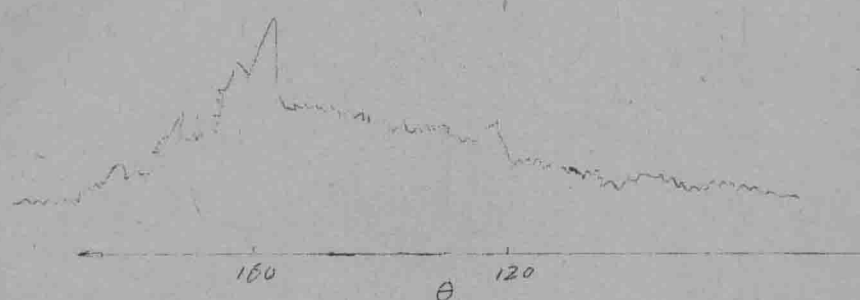
满足公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 的关系时就产生衍射现象。

式中： λ 为 X 射线波长（一定值）， n 为整数倍数。

θ 为 X 射线照射角度。

测定时连续改变 θ 角，当产生衍射现象时，X 射线强度增加，若用照片底片感光就得到一系列亮的衍射图谱；用计数管记录 X 射线强度时就得到 X 射线衍射图。当有某种结晶存在时，在特定的 θ 角处有尖锐峰出现。

在某一 θ 角有一个强的 X 射线，就对应有一定 d 的物质存在。例如：我们曾对云南玉溪钙镁磷肥厂生产的半成品（ $T-P_2O_5$ ，22.06%， $C-P_2O_5$ ，19.06%，溶解率 86.3%）作过 X 射线衍射分析，其 X 射线衍射图。如图 1-5，在测定中当 θ 转到 12.9° 时有一个强 X 射线。用公式计算得 $d = 3.453 \text{ \AA}$ ，查 X 射线粉末衍射鉴定手册推测可能有 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($d = 3.45 \text{ \AA}$) 的存在，当转到 $\theta = 15.9^\circ$ 时及 $\theta = 16.9^\circ$ 时均各出现一峰，计算分别得前者 $b = 2.8139 \text{ \AA}$ ，后者 $d = 2.7143 \text{ \AA}$ ，两者均为磷灰石的特征峰，这说明这份半成品中不是完全的玻璃体而有磷灰石及硅酸铝镁的结晶。



样品	编号014	80年2月2日						
T-P ₂ O ₅	C-P ₂ O ₅	η	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
%	22.06	19.06	36.3	42.08	7.63	24.00	3.10	1.40

图 1-5 云南玉溪钙镁磷肥厂以磷矿、白云石、硅石为原料生产的钙镁磷肥半成品 X-射线衍射图

(郑州工学院磷肥研究组提供)

若 FCMF 中完全为玻璃体，此时不出现尖锐峰，而只有缓慢变化宽幅度的低峰，与液体的衍射图相近。如图 1-6 所示。