

000134

内部

化工技术资料

内部资料·注意保存

1962年第9号

1961年国外氮、磷、钾肥工业发展概况

化学工业部化肥工业技术情报中心站编写

总编号：82

化学工业部化工技术情报研究所主编

1962年10月

目 录

(一)1961年国外氮肥工业技术发展概况	(1)
一、概况	(1)
二、合成氨	(2)
I.合成氨原料气	(2)
II 原料气淨化	(5)
III 氨的合成	(7)
三、氨加工	(7)
I 硝酸	(7)
II 硝酸铵	(8)
III 硫酸铵	(8)
IV 碳酸氢铵	(8)
V 尿素	(9)
(二)1961年国外磷肥工业技术发展概况	(12)
一、前言	(12)
二、酸法磷肥	(13)
I 普通过磷酸鈣	(13)
II 萃取磷酸	(14)
III 重过磷酸鈣	(16)
IV 磷酸二鈣	(16)
V 磷酸铵	(17)
VI 磷矿的硝酸处理	(18)
三、热法磷肥	(19)
I 烧结磷肥	(19)
II 熔融磷肥	(19)
III 托马斯炉渣磷肥 (钢渣磷肥)	(20)
IV 偏磷酸盐	(20)
V 元素磷及热法磷酸	(20)
四、磷矿综合利用	(21)
I 氟的回收	(21)
II 磷矿中稀有元素的回收	(21)
III 电炉制磷生成的炉渣的利用	(21)
五、混合肥料和液体肥料	(22)
I 混合肥料	(22)
II 液体肥料	(23)
(三)1961年国外钾肥工业技术发展概况	(26)
一、概况	(26)
二、钾盐矿	(27)
三、盐湖	(28)
四、明矾石	(28)
五、霞石	(28)
六、钾的分析	(29)

1961年国外氮肥工业技术发展概况

一、概 况

资本主义国家1959/1960年度的氮肥产量为840万吨氮(1960/1961年度估计为910万吨),与1958/1959年度比较,约增6%。其中以美、法、意、英增长较快,西德无甚变动,日本下降。各国近年来氮肥产量如下表¹所示(表1):

各国近年来氮肥产量(千吨氮)

表 1

	美	西 德	日	法	意	英
1958/1959年	2,436	1,050	992	577	531	360
1959/1960年(初步数据)	2,585	1,072	834	621	590	400
1960/1961年(估计)	2,689	1,105	983	700	650	475

社会主义国家的化肥生产增长速度,历年来都远较资本主义国家为快,由于近期资料不全,此处仅例举两个数据:匈牙利1961年的氮肥产量比1960年增长18.2%,朝鲜人民民主主义共和国的化肥产量同期增长了18%²。

1960年西欧的氮素工业总生产能力为530万吨氮,美国为400万吨,日本为120万吨。资本主义国家在1960/61年度内将建的工厂,其能力共为50万吨氮。

1959/1960年度资本主义国家氮肥消费量为790万吨,1960/1961年度估计为850万吨。在氮素工业产品中,氮肥比重下降,而工业用氮化合物比重提高。特别是西欧,氮肥产量在1959/1960年度内增加6%,而工业用氮化合物产量增加12%³。

在氮肥品种中,高效肥料和复合肥料的比重继续增长,尤以尿素增长最快,由1958/1959年度的66万吨氮增至1960~1961年度的83万吨,即增长25%。由于工艺过程的改进,尿素中单位氮成本已不比低效氮肥高。

1960年美国硝铵、磷铵、尿素及其它氮肥的产量均有增加,但硫铵总产量下降(付产硫铵继续上升)⁴。美国目前有17个尿素工厂,其生产能力为100万短吨(实物)⁵。日本最近的趋势是普通肥料(硫铵、氰氨化钙、过磷酸钙),逐渐为尿素、氯化铵及混肥所取而代之⁶。目前日本尿素生产能力略低于美国(1959年为811,000吨),各尿素厂正在扩建。

苏联在七年计划中,将大力发展尿素。七年计划期间,现阶段占主要地位的硝铵和硫铵将越来越让位给其它品种,首先是尿素。到1965年,尿素总产量将比1958年增加90多倍。予计在13个企业中,建立新型的大车间。到1968年,尿素比重将从1958年的1%增至28.9%,硝铵则自74.4%降至44.5%,硫铵从21.7%降至12.9%。此外复合肥料,液体肥料和氯化铵将有适当的生长⁷,而液体肥料中,主要为含氮25%的氨水,并将适当发展络合物⁸。

苏联在七年计划期内,氮素工业与其他工业在综合利用原料和全厂性经济合作的基础上,将广泛地实行联合生产。首先,将与有机合成工业在综合加工天然气和付产气体方面,实行联合生产。氮素工业与石油加工工业,在利用含氢量高的废气的基础上,也将实行联合

生产。为了利用氢气、焦炉气与冶金厂的空分设备所排出的氮气，使氮肥、冶金及炼焦工业的生产合理地联合起来，可得到很大的经济效果，到1965年，将有80~85%的氨是由这种全面合作的企业生产的。提高工厂和设备的生产能力，可极大地降低基建投资和产品成本，从而提高劳动生产率，同时也能使氮素工业迅速采用最新科学技术成就创造有利条件。在建立高强度和生产能力强大的设备和流程方面，苏联将向高温高压方向发展，广泛采用催化过程并提高催化剂活性，应用加速传质传热的方法，变气相反应为液相反应⁷。

二、合成氨

1. 合成氨原料气

合成氨原料气，近年来继续普遍地向采用气体碳氢化合物方面发展。这种情况，特别是在一些天然气资源丰富、石油工业发达的国家更是如此。例如罗马尼亚的发展方向是全部以天然气为原料⁹。法国制氮肥用原料气的发展方向为天然气，焦炉气制氢的增长速度很慢，焦炭制氢将被淘汰¹⁰。意大利有68%的氨由天然气制得，目前所有新厂均用天然气。蒙特卡提尼公司 (Montecatini) 已完全放弃电解氢的制造。焦炉气的使用也因改用天然气而逐渐减少¹¹。苏联近年来把发展天然气工业提到了首要地位。目前已有两个厂全部改用天然气，另有一个厂将改用天然气。除改建老厂外，同时新建了一些以天然气、伴生气以及乙炔尾矿为原料的氮肥厂。其中一个厂已届开车。此厂系在常压下，以蒸汽、氧催化转化甲烷。对于甲烷的加压催化转化和高温转化，已进行了大量的试验研究工作¹²。为了探讨苏联七年计划中，建厂设备的进一步扩大问题，Б. П. Самарин曾对17和17大气压催化转化和30大气压高温转化法作了比较。从基建投资、动力消耗、产品成本来看，都以17大气压的催化转化法为优。过去设计的每套15000吨/年的系统，采用常压。为七年计划头几年设计的新厂则采用能力更大的系统，每套57000吨，转化过程为17大气压。在七年计划后半期，最好是建造100,000吨/年的合成系统，这是完全可能的，因为设备尺寸不致超过通用尺寸。而且150,000和200,000吨的系统也是可以实现的。在研究氨生产能力的工作中，确定设备能力扩大的上限是个重要问题。设计表明，关于建立年产300,000吨的系统问题，在远景发展中值得注意¹³。目前苏联氮素工业研究院正在设计这一系统的设备草图¹⁴。美国制氢的方法主要为天然气水蒸汽转化法，占60%左右。在1957~1960年十年中，用蒸汽转化法制得的氢所生产的氨，自每年120万吨增至320万吨。蒸汽转化法的发展趋势是反应压力逐步提高¹⁵。

重油气化作为合成氨原料气，近年来有所发展。日本在1960年的合成氨生产能力中，以重油为原料的占25%，到1961年占39.4%，为633,180吨氨，有17个厂¹⁶。除日本外，法国、意大利、美国和英国也都有以重油为原料的工厂，以重油为原料，投资和成本比天然气高，但对缺乏天然气和其它原料的国家，仍是合理的，如日本认为，与其从国外进口煤，不如进口石油。

用于制造原料气的重油气化法，主要为部分氧化法。操作压力有用常压的，但目前向加压发展。部分氧化法中已工业化的有：德士古法 (Texaco)；福塞法 (Fausser)；谢尔法 (Shell)；柯柏斯-托采克法 (Koppers-Totzek) 等。

德士古法造气于1946年研究成功，到1959年止，世界上有13个国家35个厂使用此法制合成气。氧化反应在衬耐火材料的反应器中进行。予热的原油与氧和水蒸汽混合后，送入该反应器。操作压力约为31公斤/厘米²，温度为1400°C。可产生含47%CO、46%H₂的气体。在

反应器下部，以水骤冷，用直接法回收显热，以获得 CO 变换所需蒸汽。气体通过水洗滌器除去较大炭粒。洗滌器装有三层填料，热洗滌水再循环至第二层，以便最大程度地除去炭，最后气体通过装有某种颗粒表面活性剂的固体过滤器除去剩余的炭粒。这时，生成气中炭粒含量就可低于 5ppm., 不致损及 CO 变换触媒的效力^{17, 18}。D. B. Eastman 曾报导了以此法处理天然气至 11 API 煤焦油（比重 0.993）一系列燃料的典型操作数据。虽然其 C/H（重量）比值变动很大，从 3.2 到 15.5，但燃料热效率和氧消耗量基本不变，表明此法能利用多种燃料来气化¹⁹。德士古公司，目前正在试验液体燃料在管道中制合成气的方法。以液体燃料予热至能与氧自发地反应后，用泵打入长管道反应区，流速不低于 15 米/秒，使在区中形成湍流，直至氧化反应完毕。管外冷却，维持管内为 700~1100°C，然后移去氢和一氧化碳²⁰。

福塞法为意大利于 1951 年试验成功，1952 年建厂。此法的特点是在炉身和废热器回收装置上。炉中的燃烧器部分能使原料油完全雾化，使水蒸汽与氧气均匀混合²¹。意大利自发现大量天然气后，建好的二台炉子一直未用，后来一只卖给日本，一只卖给美国。1954 年日本自己进行每小时 300 立方米炉气规模的试验。到 1959 年止，全世界用此法者有 7 个厂，生产能力相当于 13 万吨氨。此炉原为常压，现向加压发展。据 1959 年报导，有三个工厂（秘、意、捷）使用加压福塞法。此法中原用竖形炉，后日本改为卧式。这样，可增加喷头数，且喷头的安装位置对气化有利，也有利于加压。

谢尔法发展最晚，第一个工厂于 1954 年在荷兰建成，日处理油 50 吨，目前已扩大为两个炉系统，每日用油 100 吨，1958 年英国在 Shell Halven 设立了四个炉系统，制合成氨，每日用油 200 吨。此外在其它国家也建有这类工厂⁷⁶。此法炉型近于德士古法，废热回收近于福塞法。该法中，油和氧化剂（氧或空气）在加热后进入燃烧器密切混合，然后进入反应器，一部分油在该区燃烧，生成的热量将其余的油热裂成可气化的馏分。在燃烧器后的反应器中，热裂物与燃烧生成物作用，形成最终产物混合气。用空气气化时，氮为缓和剂。用氧为氧化剂时，则根据成品要求，可用蒸汽或二氧化碳。燃烧、热裂、气化等联合过程在 1100~1480°C 下进行。进料可以是重油、焦炉气、天然气、汽油、粗气和褐煤焦油。操作压力为 1~40 大气压，如原料气系用于合成，则用 30 大气压。用于矿石还原，则用 8.5 大气压²²。

柯柏斯-托采克炉可用气、液、固体燃料操作，制造合成气，但需调换喷头。目前日本、芬兰均有用此炉气化重油的工厂。

兹将上述各法的操作数据列表比较于表 1~3。

根据表 1 可见，德士古法的操作数据是较为先进的。实际上，此法也应用得最广。就日本的发展情况而言，先输入福塞常压法，而在新建厂中，则采用了德士古法。

另外，美国为了夺取国外市场，利用其它国家较廉的石脑油，正在研究不用部分氧化法而用蒸汽催化转化法气化石脑油。蒸汽转化法，一般只限于用气态烃。但如使用石脑油为原料，则可使此法扩充应用至液体燃料。这样就不需要空分设备，从而可降低投资和成本²⁴。又据最近报导，英国已研究成功利用轻油制氢的方法，已在 Billingham 建造造气设备。方法未详。据称有 15 家公司，大多数为美国公司，正在要求此法的专利使用权²⁵。

关于固体燃料的气化，目前存在的问题不是为气化炉选择适当的燃料，而是为易得的廉价燃料选择适当的炉型。因此主要是着重劣质煤的研究。目前几种有代表性的气化炉型有：

1) 温克勒沸腾气化炉主要用于气化褐煤或高灰分低级煤。生产能力大，能连续操作，但气化效率低和炭损失大等缺点至今未能解决。

2) 柯柏斯-托采克粉煤气化炉可用多种类型固体燃料，也可用气体或液体。气化强度和

效率都比前者高。但燃料须粉碎至70目，煤加工费用高，且氧耗量大。

各种重油气化法操作数据比较表

表 2

		德 士 古	谢 尔	福 塞		柯 柏 斯- 托 采 克
				常 压	15大气压	
气体成分	CO	47.97	46.3	38.8	48	42.8
(克分子%)	H ₂	47.45	48.2	47.0	46	45.2
	CO ₂	3.65	4.0	11.8	4.5	10.2
	N ₂	0.22	0.30	1.5	1.2	1.6
	CH ₄	0.26	0.30	0.5	0.3	痕量
	H ₂ S, COS	0.46	0.90	0.4	0.3~0.7	0.2
耗 O ₂ 量 NM ³ (96%)		0.715	0.75	0.85	0.75	0.89
耗蒸汽量(公斤)		0.38	0.40	1.07	0.42	1.00
生成气体 NM ³		2.94	3.00	3.01	2.8	2.943
有效气体(CO+H ₂)NH ³		2.82	2.33	2.63	2.63	2.59
游离碳(公斤)		0.021	0.04	0.02		

3) 鲁未尔气化炉是采用旋风式原理的溶渣气化炉，生产强度和气化强度都高。用氧和蒸汽鼓风的单筒式已工业化。现在所研究的双筒式可不用氧。

4) 勒奇加压气化炉。在加压下(20~30大气压)利用氧-蒸汽鼓风制煤气，可节省煤气输送时压缩的动力消耗，氧耗较低，但蒸汽用量较高(据称改为水冷炉盘可降低)。由于甲烷含量高，过去只用于城市煤气，后南非用于合成汽油。1956年巴基斯坦首先用于合成氨，煤气中甲烷系用液氮法除去。南朝鲜也已建成用此法制合成氨原料气的工厂²⁷。为了制取甲烷含量低的合成气，美国进行了用Texaco, U. S. B. M. IGT等加压炉的研究。苏联在TuIa和Kiss-elev等地已采用勒奇法气化固体燃料，此法可能也会在东西伯利亚应用，在25大气压下，气化褐煤以生产煤气²⁸。英国Westfield用勒奇法生产煤气的工厂业已开车，第一期工程的生产能力为每日850,000立方米气体。所用煤为不宜用他法气化的劣煤。进料煤的粒度为2.5~4.0厘米，炉料总灰分为30%，灰熔点1450°C，在30表压下操作²⁹。

固体燃料气化的研究，近年来进行的工作如下：

1) 流动床高压粉煤气化。在高压下于流动床中，用蒸汽和氧研究了粉煤气化问题。中间装置内径为670毫米，用无烟煤粉，压力17大气压，在910°C下气化，日产18,000立方米氢、一氧化碳和甲烷；得出了中间规模流动床气化炉的动力学数据；提出了一系列关系式，以便估计加压流动床气化炉在工业规模操作上的可能性³⁰⁻³¹。

2) 管道反应制合成气。美国德士古公司在其一项专利中提到，将煤磨细呈浆状，在400°C的温度及加压下，在长管道式加热器内予热，然后水蒸汽-煤浆喷入长反应旋管，高速与氧氧化为一氧化碳和氢，最后将气体-水蒸汽混合气通过旋风分离器，除去灰尘，水蒸汽冷凝，气体加以回收³²。在美国矿务局所作的实验室试验中，用低品质煤得到了高的碳转化率和合成气得率，例如在一个试验中，煤中碳有88%左右在1040°C下气化，停留时间为1秒。气体含氢58%、CO₂19%、CO15%、CH₄3%，得率为每公斤干煤1.7立方米(0°C, 1大气压)

合成气³³。

3) 声波加速粉煤气化。在燃烧室内于1200°C下,加压以氧和水蒸汽气化粉煤时,施以50~500赫兹的声波振动,可使部分氧化率大大提高³⁴。

4) 高速气化。自苏联3.Ф.楚哈诺夫提出高速气化的理论后,W.福克斯等进行了不少研究工作³⁵。最近W.福克斯等的研究表明,在1500°C采用小直径床和高鼓风率时,可在整个床内仅仅生成一氧化碳。这样就可免去一氧化碳的进一步氧化和Boudouard平衡的建成。在这样条件下,反应率受到氧经界面扩散至碳的速率的限制。上述条件已在每小时每平方米气化8~10吨的中间装置中实现³⁶。

铁-蒸汽法生产合成气,方法古老,且不经济,目前世界上已不再建这类装置,不过,为了改进这一方法,仍在进行研究工作。苏联对蒸汽-金属反应生产氢的方法也很重视³⁷。美国矿务局在中间试验装置内,用流动床技术研究了铁-氧化铁的氧化和还原制氢的方法³⁸。

此外,国外也在进行利用核子热制煤气的研究。方法是使氦经过予热进入原子反应堆,温度升至1370°C,然后氦再在热交换器中与予热的煤和水的混合物作用,生成煤气³⁹。计算表明,利用核子能提供反应热在经济上是可能的。

I. 原料气净化

由于石油气、天然气及焦炉气等碳氢化合物的广泛利用,选择脱除其中的硫化氢和二氧化碳的方法具有重要的意义。近年来,除了G-V法(改良碱法)、氨水液相催化法(Perox法)、乙二醇法(Townsend法)、Fluor脱除二氧化碳等新方法已应用于工业以外,最近又出现了几种净化法,其共同特点是,使硫化氢转化成元素硫,这是现代国外气体净化技术中的总趋向。

1) Stireford法[41—45]。此法系由英国Clayton Aniline Co和NWGB提出。系以蒽醌制造过程中的付产品作为液体吸收剂在塔中与气体接触。吸收剂为2~6和2~7蒽醌二磺酸钠盐的0.5%水溶液。蒽基与硫化氢作用,生成游离的硫和相应的氢醌,析出细散状的硫。通入空气使醌氧化为原来的蒽醌,如此进行循环。据称,成本仅为普通氧化铁净化法的33~66%。目前已在英国的两家工厂中采用,还有一家也准备采用。为了提高洗涤器处理硫化氢的负荷,目前,在蒽醌洗液中加入钒酸盐,这种混合物,实际上已成为改良的Stireford法的基础⁴⁶。

2) Catacorle法。Catacorle法脱除二氧化碳与热碱法相似,但前者使用一种特殊的“无毒触媒”。在普通热碱法中,碳酸钾浓度仅为20~25%,而本法可达40%。残余二氧化碳量比热碱法少33%,蒸汽消耗量降低40%。设备可缩小,投资费可降低25~30%。在该法中,混合气在14~35公斤的压力下,与Catacorle溶液逆流接触。气流到达塔顶时,二氧化碳已绝大部分为溶液所吸收,然后溶液在93~126°C下再生,循环使用。残余二氧化碳最终可达0.05%。然而,要使系统中留下的二氧化碳尽可能减少,则须进行多段分流净化。此法中设备腐蚀问题几乎可以忽视。吸收塔可用碳钢制造。由于使循环溶液保持热量,故可省去热交换器。目前,该法正在进行工业规模的试验,装置系由现有设备改成⁴⁷⁻⁴⁸。Catacorle法也可用来脱硫,而且可降低脱硫费用,具体情况不详⁴⁹。

3) Haines法。Haines法应用了合成沸石吸附剂(即分子筛)铝硅酸钙。一方面它可作为吸附介质;一方面又作为Clau法中把硫化氢转化为元素硫的触媒。Haines法用空气-二氧化硫混合物代替空气-氮再生沸石。当再生开始时,二氧化硫首先取代吸附的物质,部分硫化氢燃烧以供应硫化氢与二氧化硫吸热反应所需的热量,使形成水蒸汽与硫蒸气(Clau法)。

然后硫蒸气冷凝生成液态硫，再将 $\frac{1}{3}$ 的硫燃烧为需要的二氧化硫。沸石床温度升至315°时，床上的被吸附物几乎能被全部脱去。主要设备为三个并行操作的合成沸石床：第一个床自主流中吸收硫化氢，第二个床进行冷却，第三个床用二氧化硫再生，使吸收的硫化氢转化为硫和水。整个循环周期视原料气内的硫化氢浓度而定，约为45—180分钟⁵⁰。此法为美国 Houst-
 en 的 Krell & Associates 所提出，在Housten建有每日100,000标准立方呎的中间试验厂。另一类似规模的中间工厂已在加拿大Calgary地方兴建^{51 52}。

4) 丙酸铁法。这是一种尚未应用于工业上的新方法。此法所利用的丙酸铁水溶液，由于能不断地进行再生，估计成本可能较低，其特征是二氧化碳并不与硫化氢一起除去。丙酸铁水溶液是以丙酸钙溶液与硫酸铁制得。当丙酸钙溶液与硫酸铁混合时，出现沉淀的硫酸钙，而溶液变为深红色，滤出硫酸钙，用加有少量丙酸的热石灰水清洗，这样获得的溶液，浓度可达到每公升1.2克分子丙酸铁 $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3]$ 。此外，将氢氧化铁溶于热丙酸水溶液也可得同样结果。当丙酸铁水溶液与需净化的气体接触时，可以脱去硫化氢，同时产生硫。净化溶液可以不用加热，通过氧或空气的作用，使之再生。净化溶液在连续运转的设备内，能循环使用几天，经60小时的操作后，其组成仍保持不变^{53 54}。

日本河野和夫等曾对合成气中各种有机硫的脱除，作了一系列的研究。研究中，分别将含
 有硫醇(RSH)、二甲基硫(RS_2S)、二硫化物(R_2S_2)、二硫化碳(CS_2)、噻吩($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)等有机硫
 化物与含适量一氧化碳的氢，通过温度为250~400°C的反应器，空速约为1,200，触媒为含
 各种金属氧化物20%的硅藻土。在反应初期，各种有机硫为触媒所固定，并于触媒为硫饱和
 后转化为硫化氢。一氧化碳的存在，会使转化率降低，而且它又会与触媒中的硫起反应而生
 成硫氧化碳。适于固定各种有机硫并将其转化为硫化氢的触媒如表3所示。

表 3

有 机 硫	适于固定用的触媒	适于转化用的触媒
RSH	Ni, Co, Fe, Cu	Ni, Co, Mo
R_2S	Ni, Co	Ni, Co, Mo, Cd
R_2S_2	Ni, Co, Fe, Cu	Ni, Co, Cu
CS_2	Fe, Ni, Co, Cu	Ni, Co, Mg
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	Ni (略为 Ni 所固定)	Ni, Co

比较表3可以看出， $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ 是最难脱除的有机硫，该作者认为噻吩环具有热稳定性，而
 触媒由于中了噻吩本身或其氢化衍生物的毒，氢化活泼度下降。根据这一假定，可以说明噻
 吩不易脱除的原因⁵⁵⁻⁵⁹。

工业上，采用了各种脱除有机硫的方法。英国格林岛煤气厂在 Segas 装置上，用重油气
 化时，煤气中有机硫含量很高，必须加强油洗，用苯的脱硫装置，可脱去90%的二硫化碳，
 用谢尔法气化生产的水煤气中，约含550克硫化氢和每百立方呎50克有机硫，硫化氢用苯胺
 甲基兰溶液吸收(Seba法)，有机硫在一氧化碳变换时，转化为硫化氢，再在第二只苯胺甲基
 兰吸收器中除去，并回收晶状硫。英国 Westfield 厂用勒奇高压气化法所制煤气的有机硫，如
 羧基硫化碳是用溶液水介为硫化氢⁶⁰。在用 Koppers-tetzek 炉气化原油制氨合成气中，用氧
 化铝触媒使硫氧化碳转化为硫化氢⁶¹。

英国806411号专利载有一种有机硫脱除剂，系由含钼、钨、磷或硫及一种金属(铜、镍、

钴、铁、锌、铅或铝)的化合物组成,如它们的磷硫代钼酸盐和磷硫代钨酸盐⁶³。英国803399号⁶³专利及印度55817号⁶³专利均载有氧化铝触媒的制法。美国现有若干中间试验装置以分子筛吸附脱除硫化物,主要为硫化氢和低级硫醇。美国矿务局最近采用4A、5A、13A吸附有机硫的试验表明,以13A吸附量最大,每克能吸附0.011克硫,仅次于GW牌活性炭⁶⁶。

一种新的一氧化碳吸收剂可在常温常压下操作。这是英国Sulger公司经四年研究得出的。曾用90种溶液和悬浮液进行试验,发现氯化亚铜和氯化镁混合液具有很好的脱除能力,该混合液比例组成尚未公开。它能在常温常压下把一氧化碳脱至极少含量,介吸在真空下进行,介吸的一氧化碳纯度达95%。目前正准备用于城市煤气的净化⁶⁵。

在7—14公斤表压或低压下,用铂等贵金属触媒进行选择氧化,可以脱去合成气中的一氧化碳。触媒温度控制在160°C或160°C以下时,如进口气不含二氧化碳,则一氧化碳可脱至10ppm以下;如气流含有相当数量的二氧化碳,则一氧化碳可部分脱除(40~80ppm)。有一种方法可在第一段从富含二氧化碳的气体中脱除一氧化碳,洗涤后再在第二段彻底脱除一氧化碳。在大多数场合,采用较高操作压力比较经济。此法尚在研究中⁶⁶。

法国Finalens公司采用的一种一氧化碳变换装置结构有所改变,运转正常,结果良好。系在18公斤压力下进行变换。出口一氧化碳含量为3.66%。装置由饱和塔、Auly接触塔、予冷却器和电炉组成。接触塔内设有变换器,器中装有触媒,气体—蒸汽混合物连续通过变换器管道时进行下列反应: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10\text{卡}$ ⁶⁷。

脱一氧化碳普通使用铜氨液,一个英国专利报导,如在铜氨液中添加能溶于该溶液的一元(MeOH)或多元脂肪醇(甘油),则能提高吸收一氧化碳的能力⁶⁸。

II. 氨的合成

日本创制一种新的氨合成触媒。据称,使用寿命可达13,600小时,而一般触媒仅为300~3000小时;每吨触媒能生产130,000吨氨,而一般仅为1000吨。日本用Claude法高压合成氨的东洋高压工业公司已采用这种触媒,日产200吨。另有昭和电工和东亚合成二家以低压法生产氨的工厂也已采用⁶⁹。

波兰肯杰仁氮肥厂改进了NEC型合成塔。新塔具有上下热交换器及新鲜冷气补充入口(装于触媒层下部)。下部热交换器内有两组18~8钢管,一组围绕另一组排列着。气体顺序通过管组,然后经四根装在整个触媒层中的管道,进入上部热交换器,后者是用特殊形状的纵向弯曲的金属板作的管子装配而成,板边是焊接的。这些管子呈辐射状置放于触媒管内,并且上下部分互相用集管连接,集管都弯成杯状。安装时,在管内放入金属网填料,使气流形成湍流。此塔已进行试验,产量可达每立方米每小时1.1~1.26吨。试验时的平均生产能力为每日75.5~90.5吨氨。全塔触媒的容积增加了52%,触媒的热利用情况良好,各触媒层温差很小,操作情况稳定⁷⁰。

三、氨加工

I. 硝酸

硝酸的浓缩方面,硝酸镁代替硫酸的Maggie法继续得到重视:

各国均在继续研究新法固定氮。苏联正在研究放射能固定氮的问题,方法是将空气吹入反应堆⁷¹。日本原子能委员会的放射化学部门,将于1961年开始,在3~5年内,在东京或东京

近郊设立放射化学中心，首先设置30千瓩电力的工业用大型放射线发生装置及剂量为10万居里的 C_{60} —60设备。工业化的研究对象为寻找利用放射线固定氮与氧大量制硝酸的新方法⁷²。美化学工程师学会杂志曾载文评述了，利用核裂碎片能来直接固定氮的情况。作者认为：在制二氧化氮的过程中，最主要的问题是放射化学、核燃料的生产、化学核反应炉的设计和化学过程的拟定等。又认为：利用核裂碎片能来直接固定氮的工业生产，虽无不可克服的困难，但目前看来，即使核能本身是经济的，此法也不比其它方法有显著优越性。因此现在不宜致力于大规模生产的研究。但由于固定氮的重要性，以及今后可能会出现有利的情况，因此，应当在放射化学、核燃料生产、去污问题、安全的核化学反应炉的研究等方面，进行适当的工作，以便作进一步估价⁷³。

I. 硝酸铵

对于硝酸铵的防湿性能改进方面，英国专利报导采用下列物料为涂料后(加量至少为2%)，可以收到好的效果：(1)硝酸、醋酸与丙酸等盐，分子中含14~18碳原子的正脂肪族胺及正二甲基衍生物，(2)Dehydrokiety laurine nitrate，(3)硝酸盐与每分子含2~18碳原子的饱和脂肪酸的盐，通过中油脂肪酸的胺化获得产物的正-(3-氨基丙基)衍生物⁸³。另据印度报导，印度研究了用河泥作为硝酸铵肥料的填充剂与涂盖剂的可能性⁸⁴。比较试样结块指数与吸湿性表明，河泥是有效的。硝酸铵的吸湿曲线表示两个不同阶段：第一阶段为水吸附于硝酸铵上，形成一层含水硝酸铵络合物薄膜，第二阶段为此络合物与硝酸盐分子作用，涂上涂层后，上述两个基本过程进行得较缓慢。河泥的组成为 SiO_2 54.9%， $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 22.4%， CaO 8.4%，有机物1.3%，灼烧损失13%。少量硝酸铵废料作为氮肥同时，如经造粒，经济上不合算，不造粒则防湿有困难。Paul Caldwell提出一个处理方法即在硝酸铵中加入氯化钾，使之经过复分解而形成硝酸钾与氯化铵的溶液。将此溶液浓缩至沸点114°C，再冷却至20°C，就可以分离出一半左右的硝酸钾，其纯度可达95%左右，剩下的硝酸钾与氯化铵产生含20%氮与23%氧化钾的残渣，可以作为混合肥料使用。此混肥内再添加少量物料即可制得1—0—1的混肥，而且并不吸湿。上述方法中，在生产时沸点需控制在114°C左右，如升至116°C，则硝酸钾的纯度将下降至85%左右⁸⁵。

II. 硫酸铵

西班牙黄铁矿公司不用硫酸而用含二氧化硫的气体制硫酸铵，名之为PE-8法，其优点在于不需将二氧化硫气相催化氧化为三氧化硫。该法可应用于冶炼炉的稀含硫气体。上述公司设有中间试验装置，目前正在设计年产5万吨的厂。作为进料气的黄铁矿煅烧气体(7~15% SO_2)或冶炼废气(2~4% SO_2)，採用后者更有经济意义。进料气经清洗和冷却后，送入装有碱性有机溶剂(单独或混合使用二甲苯胺、煤焦油的氮杂苯基、甲替苯胺、氮杂萘等，正确组成未公开)的填充吸收塔。二氧化硫与溶剂化合成碱性亚硫酸盐。液流进入反应器，吹以空气，使亚硫酸盐氧化为硫酸盐。嗣后，送往饱和器，用氨分介有机基的硫酸盐，反应后，有机基游离，上升至饱和器顶部，通过沉降作用和带出的固体分离，再循环至吸收塔。硫酸铵晶体则进行离心分离和干燥⁷⁴。

IV. 碳酸氢铵

苏联作者证书135474号载有一项连续制取碳酸氢铵的方法。此法是在吸收填充塔中，以氨和二氧化碳饱和碳酸铵，其特点在于：为了更好利用二氧化碳及减少氨的损失，稀溶液用二氧化碳和氨在分成二个区的塔内进行饱和。一个区是并流操作的碳酸盐区，另一为对流操作的碳酸氢盐区。所得碳酸氢铵浓溶液在连续结晶器内结晶，器内没有上部底为封闭的空心

筒，接着分离出结晶并进行沸腾干燥⁷⁵。

为了防止碳酸氢铵分介，可在碳酸氢铵中加入 $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ 或无水盐，以制成含磷酸镁铵的碳酸氢铵肥料，加入量小于2%，或最好是大于5%（重量）。在 $MgHPO_4$ 的存在下，碳酸氢铵能自动分介，形成 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ，分介继续进行到所有的 $MgHPO_4$ 被转化而有氨形成。形成的混合物能自由流动。由于生成 $MgNH_4PO_4$ 薄层，碳酸氢铵的分解就得到了限制。在加入2~5% $MgHPO_4$ 时，颗粒是涂盖得不完全的，所以只能消除结块倾向。例如，以1吨浓碳酸氢铵（氮17.2%，水分2.6%）在捏和机中与50公斤粉状 $MgHPO_4$ （ P_2O_5 50.2%， MgO 28.1%）混和，移入迴转鼓内，在室温下进行均化，并另外加入50公斤 $MgHPO_4$ 。所得混合物含N16%， P_2O_5 4.7%， MgO 2.6%（都溶于柠檬酸）及水溶性N15.2%，如果把500公斤 $MgHPO_4$ 分两个相等部分加入的话，则成品还含有0.5%水溶性 P_2O_5 ⁷⁷。

IV. 尿素

尿素生产流程，按未转化氨的利用方式分为全循环，半循环和不循环三种。近年来，特别注意最有效的全循环流程的研究，以提高尿素的生产能力。同时也积极建立液体循环的高效半循环流程，它能使未转化的氨降至每吨尿素0.3—0.4吨。

全循环流程根据氨和二氧化碳混合物回收方式的不同，可分为①热气循环法；②油全循环法（佩希内法）；③气体分离全循环法（凯米科、因文塔、芒特卡提尼选择分离残余气体等法）；④溶液全循环法（杜邦、斯塔米卡本、东洋高压、芒特卡提尼液相等法）。其中热气循环已被公认无发展前途。油循环法，由于能解决合成塔腐蚀问题，过去曾获得很高评价，但目前尿素生产中，腐蚀问题已可用他法充分解决，此法优点就不突出了。此法的最大缺点为转化率低，产品精制复杂。苏联及欧洲诸国的认为其发展前途不大。气体分离全循环法中，以凯米科法为最优。缺点是分离系统庞大复杂，且分离后的气体为常压，氨需经压缩液化，二氧化碳也需压缩后才送回合成塔。新兴的溶液全循环法能克服气体分离法的缺点。意、美、日在尿素生产中，均由气体分离法过渡到溶液循环法。后者的优点是，流程简单，动力消耗低，生产成本可低9%，投资也可减少，只是要多用不锈钢材是缺点。根据苏联戈利德别尔格的分析，这是目前最优越的方法⁷⁸。属于氨基甲酸铵溶液全循环法的有杜邦法，斯塔米卡本法，改良的芒特卡提尼法和东洋高压法。杜邦法是最先发展的溶液循环法。后三者文献也有报导。最近又提出了改良的凯米科法，已为美国Cooperative Farm Chemical Association所采用，日本一公司也将改用此法。采用氨基甲酸铵溶液再循环原理，以便将氨和二氧化碳全部用去。仅需很少的设备及少量的水来再循环氨和二氧化碳，因此可在蒸发前获得较浓的尿素⁷⁹。设备主要材料为不锈钢。采用两段分解和操作。第二吸收器中添加最低量的水进行操作。送入第二吸收器的混合气中的水，冷凝出来而吸收所有残余的二氧化碳为氨基甲酸铵。部分游离氨被吸收，其余的氨则进行循环。氨基甲酸铵与来自第一分解器的气体接触，混和时，放出的热量被用来分开通过第二分解器的残余氨基甲酸铵，从而大大减少了所需的蒸汽。形成的气体和液体的混合物，送至第一吸收器。在中压下，进行最终的吸收和浓缩，离开第一吸收器底的浓氨基甲酸铵水溶液，循环至反应器。用此法制1吨尿素，仅需蒸汽1360~1870公斤，150~180千瓦小时的电能和75.7~113.5立方米冷却水⁸⁰。

美国孟山都化学公司，在日产1公斤尿素的中间试验中，试用一氧化碳在低压下制造尿素。氨、一氧化碳和溶在甲醇中的硫，连续通入在98°C和21大气压操作的高压釜。反应生成尿素和硫化氢。未作用的氨和一氧化碳，循环至高压釜。尿素得率约为80%。硫化氢氧化成硫再行循环。据称，成本与目前工业上所用方法差不多。但硫的回收尚不经济，投入工业生

参 考 文 献

- (1) Бюллетень иностранной коммерческой информации, 1961, Приложение. №5, 164~173.
- (2) 解放日报, 1962年1月24日第三版.
- (3) Nitrogen, 1960, №8.
- (4) Chem. Eng. News, 1961, 39, №36, 120.
- (5) Chem. Week, 1961, 88, №13, 51.
- (6) Fertilizer Feeding Stuffs. J., 1961, 55, №5, 201.
- (7) Хим. Пром-сть, 1960, №8.
- (8) Ж, П, X., 1960, №10.
- (9) Хим. Пром-сть, 1961, №3, 69~72.
- (10) Chimie et Industrie, 1960, 83, №6, 805.
- (11) L'Industrie chimique, 1961, №524, 100.
- (12) Хим. Пром-сть, 1961, №8, 71~72.
- (13) Ж, В, X, О., 1961, 6, №1, 39~43.
- (14) Хим. Пром-сть, 1961, №5, 366.
- (15) Chem. Eng., 1961, 68, №16, 62~64.
- (16) (日)硫安技术, 1961, №5.
- (17) Chem. Trade J., 1959, 145, №3776, 79.
- (18) Chem. Eng., 1959, 66, №14, 122, 125.
- (19) Chem. Age. India, 1960, 11, №2, 233~240.
- (20) U, S, P, 2, 992, 907.
- (21) (日)别册化学工业, 1959, 3, №2.
- (22) C, E, P, 1961, 57, №7, 68.
- (23) 重油气化资料, 上海化工研究院氮肥室.
- (24) Chem. Week, 1961, 89, №16, 61~62.
- (25) Chem. Age, 1961, 86, №2209, 7557.
- (26) 国内外氮肥工业发展情况及对我国发展方向的意见(草稿), 南化, 1961年12月.
- (27) Revue des produits chimiques, 1959, №1226, 413.
- (28) Inst Fuel, 1961, 34, №242, 94~98.
- (29) Экспресс Информации, хив, 1961, №35.
- (30) J. Aus. Instn. Chem. Egrs., 1961, 39, №1, 3~9, 10~15.
- (31) Chem. Age, 1960, 83, №2118, 284.
- (32) U.S.P. 2, 946, 670.
- (33) J. Applied Chem., 1961, 11, №7, 11~12.
- (34) U.S.P. 2, 963, 354 (C, A, 1961, 55, 7809).
- (35) Chemische Technik, 1958, №4, 197~201.
- (36) J. Applied Chem., 1961, 11, №9, ii 194.

- (37) Inst.Fuel, 1961, 34, №242, 94~98.
- (38) Brid.chem. Eng., 1961, 6, №3, 154.
- (39) Chem.Week, 1960, 87, №19, 69.
- (40) J. Appl.chem., 1961, 11, №8, ii 99.
- (41) Chem.Trade J. 1960, 147, №3830, 982.
- (42) Chem.Eng. 1960, 67, №23, 103.
- (43) Ibid, 1961, 68, №15, 128, 130.
- (44) Chem. Week, 1961, 88, №1, 33~35.
- (45) Chem.Age, 1961, 85, №2165, 17.
- (46) Chem.Trade J., 1961, 148, №3861, 1200.
- (47) Chem.Week, 1961, 88, №4, 42.
- (48) Chem.Eng., 1960, 67, №23, 103.
- (49) Chem. Eng., 1961, 68, №15, 128, 130.
- (50) Canadiass, chemical processig, 1960, 44, №11.
- (51) Chem.Eng., 1961, 68, №15, 128, 130.
- (52) (日)硫安技术, 1961, №1, 49~50.
- (53) Chcimi et Industue 1961, 85, №4, 561~575.
- (54) Brit.Chem.Eng., 1961, 6, №7, 487.
- (55) (日)工业化学杂志, 1961, 64, №3, 525~531.
- (56) Ibid, 1961, 64, №3, 532~535.
- (57) Ibid, 1961, 64, №3, 535~538.
- (58) Ibid, 1961, 64, №4, 631~635.
- (59) Ibid, 1961, 64, №5, 888~892.
- (60) Sulphur, 1960, №29, 1~8.
- (61) Gas u Wasserfach, 1959, №20, p, 100~125.
- (62) J. Appl.chem., 1960, 10, №4, i—336.
- (63) Ibid, 1960, 10, №3, i—251.
- (64) Chem.Age of India, 1960, 11, №2, 285~286.
- (65) Coke., & Gas, 1961, March, p, 107~111.
- (66) I, E, C., 1961, 53, №8, 645~646.
- (67) L'ind.Chem., 1960, 511, 38~40.
- (68) J. Appl.Chem., 1960, 10, №1.
- (69) (日)硫安技术, 1961, 14, №3, 54.
- (70) 波兰“化学工业”, 1960, 39, №4 (C, A, 1961, Moreh 48958).
- (71) Chem.Eng., 1959, 66, №10, 70.
- (72) (日)化学工程, 1960, №12, 31.
- (73) A, I, Ch, E. Journal, 1961, 7, №2.
- (74) Chem., Eng.Neis, 1960, 38, №35, 44.
- (75) Благочестенъ изобретений, 1961, №3, 19.
- (76) 化工技术快报, 1962, №6.

- (77) 以色列专利 13561, (C, A. 1961, 55, 6766).
- (78) Ж, B, X, O, 1961, №1.
- (79) Chem. Trade J., 1960, 147, №3836, 1330.
- (80) Chem. Eng., 1961, 68, №14, 116, 118.
- (81) Chem. Week, 1961, 89, №1, 57~58.
- (82) Chem. Eng., 1960, 67, №25, 71.
- (83) Chem. Age India, 1961年 14 卷 4 期.
- (84) Chem. Trade J., 1961, 149卷 3879期, p, 773.
- (85) J. Sci. Ind. Rev. 1961, 20D卷 7期 p, 280~4.
- (86) Chem. Eng. News, 1961, 39卷 38期 p, 83~4.

1961年国外磷肥工业技术发展概况

一、前 言

从磷肥生产情况来看,在1959~1960肥料年度内,资本主义国家磷肥总产量比前一年度增长了5%,为790万吨 P_2O_5 , 1960~1961年度预计还将增加3%。在1959~1960年度内,西欧和北美生产增长最快²。

在磷肥品种方面,普通过磷酸钙仍占主要地位,但高效磷肥(主要是重过磷酸钙)和混合肥料的比重逐年增加¹。据欧洲经济合作组织报导,1959~1960年度西欧托马斯炉渣磷肥增长12%,复合肥料生产也大为增加,而普通过磷酸钙的生产基本上保持不变²。美国安福粉、磷酸二铵及重过磷酸钙的发展十分迅速。由于制取磷酸的萃取过程的改进,美国广泛建设生产高效磷肥的工厂,在佛罗里达州及西海岸诸州新建工厂主要生产萃取磷酸、重过磷酸钙和磷酸铵³。

萃取磷酸产量的不断增长,不仅反映出磷肥需要量的增加,而且表明了肥料种类的改变。以美国为例,1910~1950年,混合肥料中80%以上的磷为普通过磷酸钙形式。1950年后,开始大量生产以高浓度磷肥为磷的来源的高效颗粒混肥,而普通过磷酸钙在磷肥中所占百分数却急剧下降,1960年普通过磷酸钙仅占磷肥总供应量的48%,其余52%主要为用磷酸制得的高效磷肥⁴。

由此可见,世界各国磷肥产量不断提高,并向高效磷肥和混合肥料方面发展。

由于磷肥工业和其他化工部门对磷矿的需求量不断增加,磷矿的开采量也在相应地增长,1960年资本主义国家磷矿开采量增加7%,按商品计,为3240万吨⁵。目前,世界各国使用的磷矿大部分是高品位的富磷矿和精选矿。至于贫磷矿,各国均在进行综合利用的研究¹。

就磷肥消费情况看来,1959~1960年度资本主义国家磷肥消费量估计比前一年度的水平高4%,为780万吨 P_2O_5 。近几年来,磷肥消费量比其他种肥料增长得慢。大多数资本主义国家每一公顷耕地施用的磷肥和其他种肥料一样,水平仍然很低²。苏联正在大力发展农业,但就耕作面积而言,磷肥的施用量也还显得不足。以1957年的水平为例,苏联共施用

833,000 吨 P_2O_5 ，每公顷平均施用量为 1.4 公斤¹。

二、酸法磷肥^①

目前除了采用一般的无机酸（硫酸、磷酸、盐酸、硝酸）外，还在研究用氟硅酸分解磷矿制取磷肥的方法。苏联已试验用氟硅酸分解磷矿制取重过磷酸钙，试图取消陈化过程，並达到不耗酸的目的。

萃取磷酸只是一种中间产品，主要用来生产高效磷肥。由于农业对高效磷肥的需要日益增长，萃取磷酸的生产获得很大发展，萃取磷酸的澄清和浓缩问题引起了重视。美国进行了浓缩萃取磷酸达到电热法过磷酸浓度的研究和生产。

硝酸处理磷矿的生产方法，仍引起许多国家的注意。为了便于工业生产，各国对各种不同的生产流程在进行研究。

镁、铁、锌、铜、锰等二价金属的磷酸铵盐肥料，施用时既不会引起烧焦现象，而且被植物利用的速度又可通过造粒大小来控制，因而苏联和美国近年来都在从事这方面的研究。磷酸镁铵和磷酸亚铁铵已投入工业生产。

在酸法磷肥中，普通过磷酸钙仍是主要的品种，但所占比重正逐渐下降。各国趋向于生产重过磷酸钙、磷酸铵、沉淀磷肥及磷氮复合肥料等高效磷肥。

I. 普通过磷酸钙

普通过磷酸钙中五氧化二磷的平均含量不断提高，美国在1910年为15.7%，而目前已提高到20%左右，含水量由10.5%降至5%左右。

质量的提高是因为在严格控制的条件下使用了浓度较高的硫酸处理较细的优质磷矿粉的结果。另外改进生产方法，有时混入少量的重过磷酸钙，也提高了产品的品位。目前，普通过磷酸钙采用的硫酸浓度在 56°Bé 以上，磷矿粉的细度能通过100号网目的大约为 75~95%²。

原来应用于生产重过磷酸钙的漏斗式混和器已引起极大注意³。这种混和器构造简单，消耗动力少，没有移动部分，生产能力大，但操作不易稳定。¹

在连续生产方法中，布罗德菲耳德 (Broadfield) 法较有发展前途⁴。美国达维森公司的超流动 (Super-Flow) 法已引起人们的兴趣。该法将 57~58°Bé 硫酸在 90°C 左右与磷矿一起送入 TVA 型漏斗式混和器。料浆进入搅拌混和器，再流至固化器¹⁵。按每小时生产90吨普通过磷酸钙计，则每小时需耗用33吨100%硫酸⁷。

英国 828,881 号专利中写道，将无机酸（硫酸、磷酸或两者的混合酸）同含铁、铝或类似的金属量高的磷块岩混和，待物料初步硬化后进行破碎，破碎物进一步硬化并开始陈化，接着再在常压下陈化，可获得干燥的、自由流动的肥料。在物料破碎到陈化完全的这段时间内，物料所含水分基本上不蒸发，冷却过程大体上连续进行。这种肥料基本上是完全通过结晶来完成干燥的。陈化时，破碎后的硬化物料堆置于插有若干垂直金属管的贮藏空间，物料一层一层地堆于管的周围。当物料达到足够硬度能保持一定形状时，金属管逐渐向上移去，从而在物料堆中央形成空气通道，使空气能进入堆内，便于冷却，並省去翻堆步骤。获得的肥料可能含有次磷酸钙⁸。

法国圣果班 (Saint-Gobain) 公司将硫酸和磷矿的混合物料浆送入 迴转管 (Cavetube) 中，料浆所含磷酸盐和酸使最终产物陈化后在总 P_2O_5 中至少有 5~6% 不溶于碱性柠檬酸

鉍(或彼德曼溶液)。反应物在管内向前输送并进行颠倒,同时在管内对流送入冷却用空气。空气输入率以使反应物在管的出料端的温度低于 80°C 为准。成品陈化数天,使硬度达 1000 克左右。制得的普通通过磷酸钙主要为直径 1.5~5 毫米的颗粒⁹。

目前,生产普通通过磷酸钙都需要陈化阶段,半成品占据了庞大的仓库。因此,如何缩短陈化过程,甚至取消陈化过程,一直是改进普通通过磷酸钙生产过程中的主要方向¹。

氨化普通通过磷酸钙制复合肥料已被广泛采用¹。捷克斯洛伐克磷肥工作者们认为可设计一连续流动床反应器来氨化普通通过磷酸钙,估计要比目前所用的方法经济¹⁰。用流动床进行氨化可防止成品具有不需要的性质,如粘结、絮状物的生成,高酸度的产生等。这种流动床是用一般氨气和空气使普通通过磷酸钙流化的。在流动层中的氨吸收率远超过普通装置中的吸收率¹¹。

有相当数量的普通通过磷酸钙以粒肥形式出售。普通通过磷酸钙造粒经常与氨化同时进行。很多工厂则同时添加其他有效成分制成混合肥料¹。匈牙利提出一种新造粒方法和设备,使造粒过程比普通方法快 60 倍。这一方法是以振动原理为基础,颗粒在 8~30 秒内形成。生产 4~5 毫米直径的粒状普通通过磷酸钙时,仅需一段操作¹²。

富过磷酸钙曾一度受到重视,但近年来产量不断下降。最近,有人提出生产 30% P_2O_5 富过磷酸钙的新路线。在接触法硫酸工厂的三氧化硫吸收系统内,可以用低浓度萃取磷酸(大约是 43% H_3PO_4)来代替生产上通常所用的稀硫酸。生成的硫酸—磷酸混合物的浓度为 98~99%,它以未浓缩的萃取磷酸稀释以制成 70% 混酸,其组成大约是 40% H_2SO_4 、30% H_3PO_4 、30% H_2O 。这种混酸与磷矿起作用,制得含有 29~30% P_2O_5 的富过磷酸钙。这种吸收方法已在加拿大工业公司进行中间试验¹³。

各国在工艺研究的同时,对普通通过磷酸钙的理论研究也是不遗余力的。瑞典最近一篇文献报导了关于普通通过磷酸钙中硫酸钙的转变问题,内容是把 $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 系统的热力学曲线应用于普通通过磷酸钙的液相研究,获得的结论可认为符合于一般情况¹⁵。

I. 萃取磷酸

近年来,由于高效磷肥的发展及磷矿中钼的提取,萃取磷酸产量迅速增加。美国 1956 年的萃取磷酸产量约为 730,000 吨 P_2O_5 , 1957 年为 840,000 吨, 1958 年为 960,000 吨, 1959 年为 1,045,000 吨, 1960 年又增至 1,200,000 吨 P_2O_5 ³。萃取磷酸主要用来生产肥料, 1952 年以来,其产量总是超过热法磷酸¹。目前趋势是用大型装置进行生产¹⁰。

萃取磷酸的制造工艺虽迅速发展,但还需要继续深入进行研究。对于萃取磷酸制造工艺的要求是:过滤迅速,磷酸回收率高,酸浓度高。硫酸钙晶体的大小和形状的控制是影响过滤速度和洗涤效率方面的主要因素¹⁶。按照形成硫酸钙晶体水合形式的不同,萃取磷酸的生产方式有二水物流程、无水物流程及半水物流程三种。直到现在,世界上生产萃取磷酸还往往采用二水物流程¹。

法国圣果班公司的流程,系只用一个萃取槽,因而泵、管道等辅助设备减少,投资费用也就相应降低¹⁷。目前,这种流程使用者较多¹,美国的一家公司也是用这种方法生产萃取磷酸。该公司以 65% 能通过 200 目的磷矿粉与过量 2% 的硫酸起反应。在最初 30 分钟内 80% 的磷矿粉与硫酸起反应,但总的浸出时间需要 4~8 小时。为了使硫酸钙便于过滤,反应器温度控制在 $165\sim 175^{\circ}\text{F}$ 之间。每小时添加 10.8 吨磷矿粉并用含 20~25% P_2O_5 的回料磷酸润湿,同时连续加入 93~98% 浓度的硫酸,每小时约 9 吨。大约用 2.6 吨硫酸可制得 1 吨(按 P_2O_5 计)萃取磷酸,其浓度为 30~34% P_2O_5 ¹⁷。

普雷荣 (Prayon) 流程 (一般称为真空冷却流程) 是目前应用最广泛的生产流程¹。加拿大一家公司最近投入生产的磷肥厂采用此法生产 30% P_2O_5 的萃取磷酸¹⁸。盘式真空过滤器是此流程的重要特色之一, 它具有许多优点¹。

据美国 2,897,053 号专利报导, 加入一定量的无机酸可促进二水硫酸钙晶体的分离。磷矿与加热到 75~95°C 的过量磷酸在反应器内作用: $Ca_2(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow 3CaH_4(PO_4)_2$ 。获得的溶液在管道内与以水稀释的硫酸混和, 发生的反应为 $3CaH_4(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 6H_3PO_4$ 。将硫酸钙过饱和的混合物送入连续操作的真空结晶器, 结晶器温度为 65~80°C。自结晶器取出的游渣, 按重量计, 含 15~35% 硫酸钙, 过滤分离, 部分滤液循环至反应器。工艺上要控制硫酸钙晶体的大小和均匀性。获得的磷酸含 25~35% P_2O_5 ²⁰。

萃取磷酸的浓缩过程也是磷酸工业中的一个重要部分。蒸发时, 硫酸钙和氟硅酸盐的溶解度下降, 产生大量沉淀。超过 5~10% P_2O_5 的磷酸几乎都为硫酸钙及钠和钾的氟硅酸盐所饱和。浓磷酸则可能为铁和铝的磷酸盐饱和。生产重过磷酸钙或磷酸铵用的磷酸应尽可能地除去悬浮固体以防止稀释成品。生产颗粒重过磷酸钙需要 38~39% P_2O_5 的磷酸, 生产磷酸铵则需要 32~40%。在这些浓度下, 悬浮固体极易沉下。用皮带化成室生产重过磷酸钙, 需要 47~54% P_2O_5 的磷酸。需要运输时, 往往将磷酸浓缩至可能达到的最高浓度, 即 P_2O_5 含量在 54~56%, 在这种浓粘滞酸中杂质极缓慢地沉下²¹。

浓缩萃取磷酸用的蒸发器极易受到腐蚀, 形成的污垢也很多, 因此这种设备的设计是一个大问题。大多数蒸发器在真空下操作。新型蒸发器中装有折流板, 将蒸气—液体自蒸发器的切线入口导至蒸气区域, 管簇置于蒸发器的外面, 管簇两端装有可移去的液体室, 便于清除、检查或调换导管。为了简化清洗工作, 一般采用韦伯 (Weber) 再循环系统。以备有搅拌器的辅助装置代替增稠器。这样的蒸发器能连续工作 60~70 小时²⁶。

采用单效真空蒸发器可获得相当好的结果, 但利用浸没燃烧式蒸发器或其他直接火加热的设备似乎更为有利。在大多数场合, 如以天然气作热源, 则浸没燃烧式设备的蒸发费用要比单效真空蒸发器低得多。浸没燃烧用的燃烧器在液体的表面下燃烧燃料, 然后将燃烧产物直接排入处理的液体中, 热传递效率高, 燃烧产物在排出前冷却至液体的温度。在凯米科 (Chemico) 鼓式蒸发器中, 燃烧器在液体上面, 置于蒸发槽上, 燃烧产物经液体表面下的下导管排出。在普雷荣蒸发器中, 燃烧产物用辅助空气调合, 向上流过空塔, 与自塔顶落下的大滴磷酸成对流。用旋转的分布器产生大滴磷酸。普雷荣蒸发器燃烧重燃料油。燃料和动力等费用都不及浸没燃烧低, 但脱氟程度比后者高。目前, 奥托克 (Ozark) 浸没燃烧式蒸发器的构造材料问题已获解决: 与沸腾的酸接触的材料为碳和石墨, 燃烧器由石墨电极料制成, 槽有钢壳, 衬以氯丁橡胶膜, 一层隔热用的耐酸页岩砖及一层与酸接触的碳砖²⁷。加拿大一家公司的磷肥厂用奥托克浸没燃烧式设备将萃取磷酸从 30% P_2O_5 浓缩至 54% P_2O_5 ¹⁸。用浸没燃烧浓缩磷酸时, 进料中的 5% P_2O_5 可能由烟囱带出, 故必须添加洗涤器以回收 P_2O_5 。常用的洗涤器有静电除尘器、文氏管洗涤器、多亚耳 (Doyle) 洗涤器等, 以后者为最适宜²⁷。

美国田纳西流域管理局在改良的浸没燃烧式系统中进行中间试验, 将 54% P_2O_5 的萃取磷酸浓缩至 70% P_2O_5 左右。用来煅烧的磷块岩制得的进料酸通常为黑色或棕色。用煅烧的磷块岩制得的则呈淡绿色或琥珀色, 成品酸颜色一般与进料酸相同。根据水对 P_2O_5 之比, 70% P_2O_5 的萃取磷酸中多磷酸盐含量约占总 P_2O_5 的 35~50%。这种酸可用来生产高效液体肥料和高效固体肥料, 能与在萃取磷酸氨化时通常沉淀的杂质起多价螯合作用。在这些方面,