

硝酸磷肥

下 册

〔苏联〕 M. H. 纳比耶夫 著

化 学 工 业 出 版 社

硝 酸 磷 肥

下 册

硝酸处理磷矿的工艺过程

〔苏联〕M. H. 纳比耶夫 著

孙 侨 丁德承 陈明磊 译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书译自苏联乌兹别克科学院化学研究所М. Н. 纳比耶夫的专著《АЗОТНОКИСЛОТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТОВ》1976年增补第二版下册。

本册比较全面地讲述了硝酸处理磷矿制取液体、固体复合肥料的各种工艺流程和添加各种添加剂对复合肥料性能的影响,以及添加微量元素、农药和腐植酸等制取各类复肥的工艺过程及产品性能。本书还讲述了主要生产设备和材料以及各种硝酸磷肥的农业化学、施肥方法、对各种作物的肥效和经济效果等,并附全书参考文献。

本册由成都科技大学王励生审校。

本书可供从事化肥研究、设计和生产的技术人员阅读,也可供大专院校有关师生参考。

М. Н. НАБИЕВ

АЗОТНОКИСЛОТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТОВ

ТОМ II

Теоретические Основы Азотнокислотной
Переработки Фосфатов

Издательство «ФАН» Узбекской ССР, Ташкент—1976

硝酸磷肥

下 册

硝酸处理磷矿的工艺过程
孙 保 丁德承 陈明磊 译

化学工业出版社出版
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本850×1168^{1/32}印张13^{3/4}字数376千字印数1—2,610

1983年6月北京第1版1983年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3505定价1.70元

目 录

第四篇 硝酸处理磷矿制取固体复合肥料

第十章	硝酸处理磷矿方法的工艺分析和分类	1
第十一章	冷冻结晶硝酸钙的硝酸处理磷矿工艺流程	10
第一节	赫司特-伍德 流程	10
第二节	挪威海德罗流程	13
第三节	斯塔米卡邦流程	22
第四节	捷克斯洛伐克SCHZ直接冷却流程	27
第五节	硝酸钙型肥料和硝酸钙转化制硝酸铵	29
第六节	CYM-I 和CYM-II 型肥料	39
第十二章	用硝酸硫酸混酸处理磷矿的工艺流程	41
第一节	用硝酸硫酸混酸处理磷矿制取复合肥料CYM-IV	41
第二节	在硝酸处理磷矿的同时通入 SO_2 制取复合肥料CYM-IV- SO_2	49
第三节	在硝酸硫酸混酸处理卡拉塔乌磷块岩时采用再浆法制 取氮磷复合肥料	52
第四节	在生产普通和重过磷酸钙时添加硝酸提高磷矿分解率	56
第十三章	用硝酸磷酸混酸处理磷矿的工艺流程	66
第一节	生产流程	66
第二节	利用“流化床”制取复合肥料	67
第十四章	添加硫酸铵、硫酸钠和硫酸钾的硝酸处理磷矿的工艺流程	75
第一节	用添加硫酸铵的硝酸处理磷矿的工艺流程	75
第二节	用添加硫酸钾的硝酸处理磷矿的工艺流程	77
第三节	用部分再生硝酸的方法制取水溶性硝磷钾	82
第十五章	利用氨、二氧化碳或石灰石从硝酸分解液制取沉淀磷酸 钙的工艺流程	88
第一节	在卡拉塔乌磷块岩的硝酸分解液中加入氨和二氧化碳制取 沉淀磷酸钙和硝酸铵的生产流程	88
第二节	用石灰石中和磷矿的硝酸分解液生产沉淀磷酸钙	94

第三节	采用预先脱氟和气氛中和的方法由卡拉塔乌磷块岩的硝酸 分解液制取饲料沉淀磷酸钙	97
第四节	制取饲料沉淀磷酸钙的工艺流程	101
第十六章	硝酸处理磷矿制取氮磷钾复合肥料 (硝磷钾)	105
第一节	以硝酸分解磷矿和氯化钾制取无氯硝磷钾CYM-III	105
第二节	高浓度无氯或少氯多元肥料的制取	109
结 论		117

第五篇 硝酸处理磷矿制取液体复合肥料

第十七章	硝酸处理磷矿制取液体氮磷肥料CYM-V-K	119
第一节	从磷灰石和卡拉塔乌磷块岩制取液体复合肥料的工艺	120
第二节	从卡拉卡尔帕克磷块岩制取液体氮磷肥料	122
第三节	从越南磷灰石制取液体氮磷肥料	125
第四节	硝酸处理磷矿和尿素制取液体氮磷肥料CYM-V-K-M	127
第五节	制取液体氮磷肥料CYM-V-K的物料平衡	136
第十八章	硫酸硝酸混酸分解磷矿所得产物再浆制取液体氮磷肥料	142
第一节	用再浆法处理磷矿的硝酸分解液制取液体复合肥料	142
第二节	工艺流程	144
第十九章	氮磷钾液体肥料的制取	146
第一节	硝酸分解磷矿和氯化钾制取无氯液体硝磷钾	146
第二节	有硫酸钾存在时硝酸分解磷矿制取液体硝磷钾	150
结 论		156

第六篇 添加硝酸分解磷矿的产物 (PФM, PАП) 生产

不结块硝酸铵

第二十章	硝酸铵的结块性和生产不结块硝酸铵问题的历史	159
第一节	含PФM和PАП的不结块硝酸铵的生产工艺流程	166
第二节	含PФM和PАП的不结块硝酸铵的主要工艺操作指标	168
第三节	含PФM和PАП的不结块硝酸铵的特性	170
第二十一章	添加PФM和PАП硝酸铵的不结块机理	179
第一节	添加剂PФM和PАП对硝酸铵结晶过程的影响	179
第二节	PФM、PАП及其它添加剂对硝酸铵毛细管扩散移动 (蠕	

动)的影响	189
第三节 添加剂PΦM和PAΠ对硝酸铵密度及其在水中溶解速度的影响	191
第四节 添加剂PΦM和PAΠ对硝酸铵吸湿性的影响	193
第五节 添加剂PΦM和PAΠ及其某些组分对硝酸铵变体转化温度的影响	204
第六节 添加剂PΦM、PAΠ及它们的某些组分对硝酸铵结块性的影响	208
第七节 添加PAΠ、白云石和无添加剂的粒状硝酸铵试样的物理化学性质比较试验	209
第八节 添加PΦM和PAΠ的硝酸铵不结块机理研究结果的讨论	211
第二十二章 在化学法富集卡拉塔乌磷块岩的同时制取不结块硝酸铵	216
第一节 钙、镁的硝酸盐和磷酸盐在硝酸铵水溶液中的溶解度	216
第二节 某些因素对硝酸铵的硝酸溶液富集卡拉塔乌磷块岩的影响	223
第二十三章 在硝酸处理磷矿的过程中添加微量元素肥料和农药制取复合肥料	234
第一节 在硝酸处理磷矿的过程中添加微量元素肥料制取复合肥料	240
第二节 在硝酸处理磷矿的过程中添加农药制取复合肥料	248
第三节 硝酸处理磷矿和腐植酸制取有机矿物肥料(腐植酸复合肥料)	256
结 论	262
第七篇 硝酸处理磷矿使用的主要设备和材料	
第二十四章 硝酸处理磷矿所用材料腐蚀稳定性的研究	265
第一节 硝酸处理磷矿所用材料腐蚀稳定性的研究	266
第二节 液体复合肥料运输、贮存和施用设备的耐蚀保护涂层	275
第二十五章 主要设备的特性	279
第一节 磷酸盐原料的运输和贮存	279
第二节 磷矿的分解设备	279
第三节 不溶性沉淀物的分离设备	281
第四节 硝酸钙的结晶设备	288
第五节 中和设备	290
第六节 造粒和干燥设备	294

第七节 筛分和破碎设备	307
结 论	313

第八篇 硝酸处理磷矿制得肥料的农业化学和经济效果

第二十六章 硝酸处理磷矿制得肥料肥效的农业化学研究

第一节 硝酸处理磷矿制得的肥料对棉花的肥效	315
第二节 用飞机对谷物播施CVM-V-JK	337
第三节 对马铃薯施用液体肥料CVM-V-JK	339
第四节 对白菜、洋葱和蕃茄施用液体复合肥料CVM-V-JK	342
第五节 对甜瓜施用液体复合肥料CVM-V-JK	344
第六节 栽培结实葡萄时使用液体复合肥料CVM-V-JK	345
第七节 对玉米施用CVM-V-JK	347
第八节 对牧场施用CVM-V-JK	348

第二十七章 硝酸处理磷矿制得肥料的生产和使用经济性

结 论	368
-----------	-----

第二十八章 有关肥料的化学、工艺以及提高肥料施用效果的一些问题

第一节 硝酸处理磷矿是生产复合肥料的合理途径	370
第二节 液体肥料	372
第三节 液体氮肥	374
第四节 液体复合肥料	376
第五节 硝酸处理磷矿制取液体复合肥料	378
第六节 添加磷矿的硝酸分解产物制取不结块硝酸铵	381
第七节 磷矿原料的合理利用和土壤磷的有效利用问题	383
结 语	390

参考文献	391
------------	-----

第四篇 硝酸处理磷矿制取 固体复合肥料

第十章 硝酸处理磷矿方法 的工艺分析和分类

在国内外文献特别是专利文献中记载着硝酸处理磷矿的各种工艺流程和方法。但是，在专业文献中还缺乏根据硝酸处理磷矿过程中的某些特征或指标，对各个系统和方法进行过严格的分类。

为了对硝酸处理磷矿的方法进行分类，我们在评论分析下列准则的基础上首次提出了分类的方法^[352]。

按照不溶性沉淀物、稀土元素和氟分离的特征分类 硝酸处理磷矿的工艺流程可以分为，一种是在制取磷酸盐溶液时先要分离出不溶沉淀物、氟化物或稀土元素，而另一种是不必分离的。

磷块岩根据其组成可含有 7~15% 或甚至更多的不溶于硝酸的沉淀物。当硝酸分解磷灰石精矿时，这类不溶沉淀物的含量为 1~2%。

不溶沉淀物主要由二氧化硅组成 它是肥料中的废渣。此外，在加工磷矿的硝酸分解液时二氧化硅会引起设备的强烈磨损。正是由于这个原因，大多数工艺流程都先分离出不溶沉淀物。从磷矿的硝酸分解液中分离不溶沉淀物可采用澄清器、假底过滤器、离心机、压滤机、带式真空过滤机等多种方法。在硝酸分解卡拉塔乌磷块岩时生成两种不溶沉淀物。第一种颗粒比较大，经过 20~30 分钟即沉到容器底部，容易用倾析法分离。第二种颗粒成细分散淤泥状，难以沉降和过滤。稍有运动，沉淀物便容易使溶液浑浊，在过滤时它会很快堵塞过滤材料的孔隙。

从磷灰石的硝酸分解液中以磷酸盐形态分离稀土元素^[11]，会使中和的工艺流程和操作大大复杂化。因为要达到上述目的必须先用氨中和到 $\text{pH} 2 \sim 2.5$ ，这时其它磷酸盐也要沉淀析出；分离已经析出的沉淀物，然后再继续进行溶液的中和。但随着工业上对稀土元素需要量的增加，在用硝酸处理磷矿的同时提出合理提取稀土元素的方法，这在近年来开始有了特殊的现实意义。

如前所述，在硝酸分解液中氟以氟硅酸形态存在，可以通过加入硝酸钠使其以氟硅酸钠形态分离。在文献〔11, 13, 352〕中报道了从磷矿的硝酸分解液中以氟硅酸钠形态分离氟的工艺流程和方法。

根据 И. М. 鲍古斯拉夫斯基的工作^[663]，在溶液中存在有溶胶态的硅酸有利于氟硅酸钠结晶，因而可以认为，氟化物从磷块岩的硝酸分解液中分离的过程应当比它从磷灰石精矿的硝酸分解液中分离的过程进行得好。

必须从磷矿的硝酸分解液中分离出氟化物的原因，不仅仅在于氟硅酸钠是有价值的产品，以及溶液中氟化物的存在对设备材料的耐腐蚀性有不良影响，而且还在于氟硅酸会恶化所获成品的物理化学性质。尤其是在生产沉淀磷酸钙、硝酸钙或硝酸铵时，氟化物的存在会沾污获得的产品，并使之难于过滤。所以在这类流程中，从磷矿的硝酸分解液中分离氟硅酸不仅是所希望的，而且也是必须的。但是应当指出，分离过程会使工艺流程变得很复杂，并且要消耗碳酸钠或苛性钠以专门制备硝酸钠。

由此可见，在不溶沉淀物、稀土元素或氟化物的分离方面，各种工艺流程之间并不存在明确的界线，因而不能按照这个特征对硝酸处理磷矿的工艺流程进行分类。

按照中和剂的特征分类

可以按照把磷矿的硝酸分解液中和成为肥料时采用的不同中和剂来划分硝酸处理磷矿的方法。通常采用的中和剂有石灰或石灰石、磷矿粉、氨。

在 А. М. 波利亚克提出的同时获得沉淀磷酸钙和硝酸钙的方法^[13]中，磷矿的硝酸分解液是用石灰或石灰石中和（沉淀），此法

已在捷克斯洛伐克和波兰投产。这就要求专门组织石灰生产和提供相应数量的石灰石。

用磷矿粉中和磷矿的硝酸分解液以获得重过磷酸钙的方法独具一格^[365]。

此外,还可利用氨中和磷矿的硝酸分解液。此法最为合理,因为一方面氨在肥料中是一种有效组分,另一方面又可以利用中和热。

从上述示例可以看出,在根据中和剂的特点对工艺流程进行分类时,并不能清楚地确定流程的特征。例如,硝酸处理磷矿制取沉淀磷酸钙时,可随意采用石灰或石灰石,也可以采用氨。因而,这种特征不能作为分类的准则。

按照成品的特征分类 按照所获成品可将硝酸处理磷矿的方法分成两类。第一类是获得单组分肥料的工艺流程;第二类则获得多组份复合肥料。

属于第一类的是硝酸处理磷矿生产沉淀磷酸钙和硝酸钙或硝酸铵^[10,11,20,130],以及重过磷酸钙和硝酸铵的方法^[363]。

在制取硝酸铵时,加入碳酸铵或者同时将氨和二氧化碳通入溶液使硝酸钙转化成硝酸铵。这类方法虽然很有意义,但有严重缺点。主要是:(1)不能利用中和过程的热量;(2)获得的硝酸铵溶液较稀,浓缩需要消耗大量热量;(3)需要设立专门的车间制备碳酸铵。另外,过滤分离沉淀磷酸钙的操作困难。

属于第二类的工艺流程生产氮磷两元和氮磷钾三元复合肥料。

用硫酸铵溶液处理磷矿的硝酸分解液以制取磷酸一铵和硝酸铵的方法,系在1926年由C. И. 沃里福科维奇^[26]和G. 利伦罗思提出的^[482]。溶液分离石膏以后用氨中和到生成磷酸一铵。由于随着硝酸铵浓度升高,磷酸一铵溶解度降低,因而磷酸铵和硝酸铵得以分离。分离的石膏建议用氨和二氧化碳(或者碳酸铵)转化成硫酸铵。这个流程无论在实施或在随后的运转操作中都很复杂。此外,为了获得硫酸铵还必需消耗大量硫酸。

氮磷复合肥料有各种不同的组成(%):N:P₂O₅ 8:16; 4:16; 7:28; 20:20; 23.5:12.5^[664]。在生产氮磷钾复合肥料时,几乎在

各种情况下氯化钾都是在工艺过程的末尾处加入的。在有些流程中^[10,11]则加入硫酸钾,使部分钙以石膏形态分离出来。

氮磷钾三元复合肥料即所谓硝磷钾的组成可以在较大范围内调节(%)： $N:P_2O_5:K_2O$ 12:12:21.5; ^[20,132,665]12:10:15^[665]; 14:28:14^[9]15.7:15.7:15.7; 7.1:15.8:8.5^[482]; 11.7:11.7:11.7^[665]。

由此可见,按成品的组成划分工艺流程虽然确定了生产过程的最后结果,但是这种划分过于笼统,不够具体,不能反映硝酸处理磷矿过程的内在实质。

按照过剩钙分离的特征进行分类 绝大部分加工工艺流程原则上都是按照过剩钙离子分离的方法来区分的。溶液中存在过剩钙离子会促使在中和过程中发生退化,使磷从有效形态转化为无效形态。硝酸钙的存在还会使最终产品具有很高的吸湿性。许多研究者提出过各种不同的方法来解决这个问题。对该问题的解决程度,可以作为分类的准则。按照过量钙离子分离处理的特点,可将所有涉及硝酸处理磷矿工艺流程的工作分成五类。

第一类。通过冷冻从磷矿的硝酸分解液中以硝酸钙结晶形态分离多余的钙。

根据钙离子分离程度和硝酸钙加工方法的不同,该过程又可有几种实施方案。

沃里福科维奇的方法是将溶液适度冷却到10℃,此时有40~60%的钙从溶液中析出。这个流程由A. И. 洛金诺娃^[15]、C. И. 沃里福科维奇和A. И. 洛金诺娃^[16]以及在肥料和杀虫剂研究所的其他著作中进行了详细的研究,并在我们的研究工作中获得了进一步的发展(见第一卷该专题论述)。

在奥达流程(挪威)中,当温度为12℃时,冷冻出70%的硝酸钙。溶液中 $CaO:P_2O_5$ 之比不应当超过1:1(摩尔比)。这时肥料总磷中有50% P_2O_5 为水溶性形态, $N:P_2O_5=20:20$ ^[667]。分离出的硝酸钙晶体用稀硝酸洗涤,熔融后用氨中和。熔融物喷洒冷却造粒,获得稍具吸湿性的产品 $NH_4NO_3 \cdot 5Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ 。

根据挪威海德罗(Norsk Hydro)的方法,溶液的结晶温度降

到 -5°C ，水相中 Ca^{2+} 的析出率提高到 $80\sim 85\%$ ^[668,669]。大部分钙离子的析出使产品热稳定区域扩大。滤液分三段中和。用喷洒法造粒。

硝酸钙可以按两个方案再加工。一个方案是将硝酸钙熔融、中和、蒸浓到含水 0.5% 后造粒。产品用防水袋包装。按照第二个方案。硝酸钙用氨和二氧化碳加工，滤出碳酸钙，硝酸铵溶液则蒸发和造粒，或者返回过程。该过程的特点是有效地利用了原料， P_2O_5 、 HNO_3 和 NH_3 的利用率可达 $98\sim 99\%$ 。产品的组成比例可以是 $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5=20:30$ ； $23:23$ ，当制取氮磷钾复合肥料时， $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}=17:17:17$ ； $23:11:11$ ； $15:15:23$ ； $13:20:20$ ； $13:13:26$ 等。

在卡普卡 (Kampka) 流程中，在沉淀和滤去碳酸钙以后，硝酸铵溶液返回生产过程^[670]。按照这个方法获得的肥料中营养元素可以有各种比例： $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}=13:13:21$ ； $15:15:15$ ； $20:20:0$ ； $24:10:0$ ； $12:12:20.5$ 等。

为了使硝酸钙的结晶过程变为能连续和自动进行的过程，可利用不溶的传热介质进行直接传热以冷却磷矿的硝酸分解液^[671-673]，按照巴马格 (Bamag) 流程，溶液在连续结晶器中直接同白节油接触，冷却到结晶温度。结晶收集于结晶器下部，并不断地同母液一起流入离心机进行分离和用硝酸洗涤。被加热的白节油经过冷却器重新循环入结晶器。溶液借助中和用氨的蒸发而冷却。在直接冷却中消除了冷却表面上形成结晶的问题，析出的硝酸钙结晶粒度均匀，而且比较大（平均 0.7 毫米）。

第二类。在这类方法中，磷矿的硝酸分解液进行加工时采用碳酸盐或连续使用氨和二氧化碳。

磷矿的硝酸分解液在分离不溶性沉淀物和氟化物后，用石灰石或氨中和到大部分磷酸都以沉淀磷酸钙形态沉淀。后者在真空过滤机中与硝酸钙分离并洗涤和干燥。

硝酸钙用碳酸铵溶液或者氨和二氧化碳的混合物加工。这时碳酸钙析入沉淀，而 30% 的硝酸铵溶液进行蒸发、结晶和干燥。

试验确定^[14]，当使用的氨和碳酸铵量相当于使钙完全沉淀的理

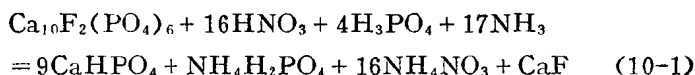
论量连续作用时，有90~95%的钙进入沉淀。

如果硝酸分解液的中和过程在 $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ 之比为3.3:1~3.6:1下进行，那末只有部分磷以沉淀磷酸钙形态析出，其余仍留在溶液中。若在除去沉淀磷酸钙的溶液中再添加碳酸铵或者氨和二氧化碳的混合物直到 $\text{pH}6\sim8$ ，这时所得沉淀物含92.8% $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ 〔664〕。

若蒸发不分离沉淀物的溶液并干燥到含水1%，则所获肥料含23.5%N，12.2% P_2O_5 〔674〕。

据资料介绍〔674〕，在德意志联邦共和国运转着生产能力为日产300吨二元肥料或三元肥料的工业装置。磷块岩用浓硝酸分解。氨化前在硝酸分解液中添加Mg或Al盐（1吨产品为3公斤Mg或Al）。经确定，由于添加了这些盐，在溶液氨化时介质的pH值可以提高到9，而不会使成品中枸溶性 P_2O_5 有退化的危险。硝酸钙用 CO_2 转变成碳酸钙。最初向过程送入氨，然后送入氨和二氧化碳，最后只送入二氧化碳。与此类似的流程曾在英国的试验装置中经过验证。

第三类。磷矿用硝酸磷酸混合分解。这时所得溶液用氨分两段中和，有时分更多段中和。磷酸添加量按照与过量钙结合成为沉淀磷酸钙的量计算，这就消除了析钙的必要性。在这种情况下，过程按下列总反应式进行〔675〕：



一段氨中和后料浆蒸浓，二段氨中和后料浆含水14%。制取三元肥料时，可在产品干燥前和干氯化钾混合。三元肥料〔11〕含 P_2O_5 12%，N12%， K_2O 21.5%。

在皮斯捷里茨厂按照这个方法采用磷酸（浓度80%）和硝酸（浓度45~50%）制造有类似组成的产品。在生产过程中溶液中的不溶沉淀物不加分离。M. 康甘〔388〕介绍了法国采用的方法。这个方法要求用蒸浓到50% P_2O_5 的萃取磷酸和硝酸的混合物分解磷矿。

关于用浓度为42%的硝酸和80%的磷酸的混酸分解磷块岩制取复合肥料的工作结果亦有报道。这些流程的主要缺点是要用磷酸，而用硫酸萃取法生产磷酸时每公斤 P_2O_5 需要1.4公斤硫酸。此外，

浓缩（蒸浓）磷酸的过程还要消耗大量热量。

在法国、英国、德意志联邦共和国和美国都已有厂按照这个方法操作。

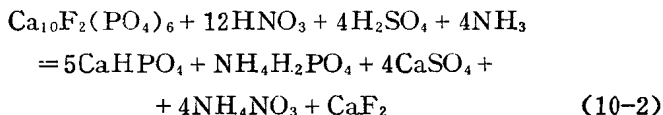
在美国，过程采用两个方案：用硝酸磷酸混酸和硝酸硫酸混酸分解磷矿^[674]。

在用浓度为42%的HNO₃和80%的热法H₃PO₄的混酸分解时，摩尔比为（HNO₃ + H₃PO₄）:CaO=2:1，CaO:P₂O₅=2:1。氨化后CaO以CaHPO₄形态沉淀，少量结合成CaF₂，同时还生成硝酸铵。若采用过量磷酸，则有磷酸一铵生成。

美国田纳西流域管理局（TVA）已经在萨乌斯一波英特厂〔爱拉依特化学公司〕内建造了硝酸处理磷矿的车间，在从磷矿制取复合肥料的同时提取铀。

第四类。用硝酸硫酸混酸分解磷矿。沃里福科维奇、洛金诺娃和波略克^[9]以及其它人都介绍过用硝酸硫酸混酸处理磷矿的方法。硝酸分解液用氨中和以后，石膏可以分离，也可以不分离

过程可以用下列总反应式表示：



在未经分离石膏的产物中添加氯化钾和返料，然后干燥和造粒。硝酸浓度为42%，硫酸浓度为93%。根据洛金诺娃的资料^[11]，该过程中硫酸耗量相当1公斤P₂O₅需1公斤H₂SO₄。

该法的缺点是硫酸耗量大，成品所含石膏是废渣。用硝酸硫酸混酸分解磷灰石且不分离石膏的流程已经在新莫斯科氮素生产联合企业投产。

第五类。在溶液中加入硫酸钠、硫酸钾或者硫酸铵，使过量钙离子从磷矿的硝酸分解液中沉淀。

这类过程类似于生成石膏的第四类过程。如果采用硫酸钾，便可直接得到三元肥料。

DSM——斯塔米卡邦公司（荷兰）为提高水溶性磷使用了硫酸

铵。钙离子几乎完全分离，水溶性磷接近100%^[668,679]。

在利伦罗思（瑞典）流程中，磷矿用硝酸分解，溶液用硫酸铵加工。分离石膏后滤液部分氨化，蒸浓，然后用氨中和。最终蒸浓后造粒。产品组成为 28-14-0，主要是 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 NH_4NO_3 。石膏用氨和二氧化碳转化成碳酸钙和硫酸铵返回过程^[668]。

田纳西流域管理局的流程是奥达流程和利伦罗思流程的结合^[668]。大部分钙成硝酸钙结晶分离，其余用硫酸铵沉淀。硝酸钙转化成 NH_4NO_3 和 CaCO_3 。硝酸铵加入主要产品中，以此调节 N 同 P_2O_5 的比例。

在开米科（Chemico）流程中，磷矿用浓度为 50~60% 的硝酸和 38~40% 的硫酸铵溶液的混合物分解^[668]。石膏滤去，再用氨和二氧化碳加工，制取含石灰和铵盐的肥料。母液用氨中和到 $\text{pH}=3.5$ 。在这种条件下，剩余的钙以 CaHPO_4 形态沉淀并滤去。然后，含 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 NH_4NO_3 的母液分段蒸发和结晶。因此，按照开米科流程可获得四种独立的产品。

用硫酸铵析出石膏的详细研究结果载于 M. E 波任和 B. A. 科佩列夫的著作中^[28]。

由上述可见，从磷酸盐溶液中分离过量钙离子的方法可以作为硝酸处理磷矿方法分类的准则，因为钙离子的存在会使肥料中形成不能为植物吸收的磷化合物以及恶化成品的物理性质。

在结束工艺分析时应当指出，在许多生产流程中仍有一系列关键问题尚未获得满意解决。

工艺流程就设备和操作而言，还是笨重而复杂的。在研制工艺流程时，没有考虑到，用于生产肥料的硝酸主要还是以具有独立工业意义的硝酸铵形态被利用的。

氮肥厂采用硝酸处理磷矿工艺后，由于它的设备不同于硝酸铵生产设备，硝酸铵的企业生产能力将不会饱和，所以在实施这些工艺流程时不论是建立新厂，或者是使用原有的硝酸铵生产厂并保持其设备时，都应保证必要时在这些设备的基础上有可能重新组织硝酸铵的生产。

当硝酸处理磷矿获得的磷酸盐溶液用氨中和时，解决设备构型和过程工艺是最复杂的问题，因为中和产品粘稠，流动性很差，不能用管道输送，也不能进行蒸浓和其他工艺操作。为了获得松散的产品，溶液中反应物（酸）的浓度应当低，因而反应热就不足以从产品中蒸发必须数量的水分。由于这个原因，在所有提出的工艺流程中，都使磷酸盐溶液分两段和四段进行氨中和。又由于中和的料浆不能蒸浓到符合成品水分含量的标准，所以在所有工艺流程中都以高温（300~400℃）烟道气进行强化干燥。在进行这种干燥时，还可能由于局部过热而使硝酸铵发生分解。

在有些流程中为了取消蒸浓过程，采用浓硝酸（70~80%）分解磷矿。姑且不谈用70~80%的硝酸分解磷矿时维持正常操作的困难，还必须指出，目前还不能生产这种浓度的硝酸。

在研制复合肥料生产工艺流程时碰到的上述这些问题，我们将在随后的章节中作进一步探讨。

第十一章 冷冻结晶硝酸钙的硝酸 处理磷矿工艺流程^①

如前章所述，采用冷冻结晶从磷矿的硝酸分解液中以四水硝酸钙结晶形态分离多余钙的方法（简称冷冻法或奥达法）近年来已经有了相当大的发展，按此方法所建工厂的年生产能力几近 200 万吨 P_2O_5 ，成为硝酸处理磷矿的一种最重要的方法。根据各生产公司多年来对工艺和设备所作的改进和创新^[680,618,682]，目前世界上采用冷冻法硝酸磷肥工艺路线有代表性的生产流程主要有四种：赫司特-伍德（Hoechst-Uhde）流程^[695]、挪威海德罗（Norsk Hydro）流程^[696]、斯塔米卡邦（Stamicarbon）流程和SCHZ 直接冷冻流程^[697]。下面分别叙述之。

第一节 赫司特-伍德流程

原始奥达（Odda）法最初是由挪威奥达熔炼公司（Odda Smelteverk A. S.）的 E. B. 约翰逊于 1928 年提出的。而西德赫司特伍德流程尽管在设计、设备结构上已有了相当多的改进，但它仍是保留原始奥达法所有基本特征的一个流程。流程示意图如图 152 所示。

用过量 5~20% 的 60% 硝酸在 60℃ 左右分解磷矿，反应器的温度藉自身反应热维持。酸解液以水预冷却后送入结晶器，结晶器以盐水进行冷却，结晶温度通常为 10~15℃，结晶后的四水硝酸钙结晶在离心机内与母液分离，母液然后送至中和槽通入气氛中和，液氨汽化所得冷量用于结晶器冷却酸解液所用盐水的再冷却。采用摩洛哥磷矿为原料且要求成品的 P_2O_5 水溶率在 30~40% 时，硝酸钙的

① 本章原文所载内容过简且较为陈旧，故予以改写——译注。