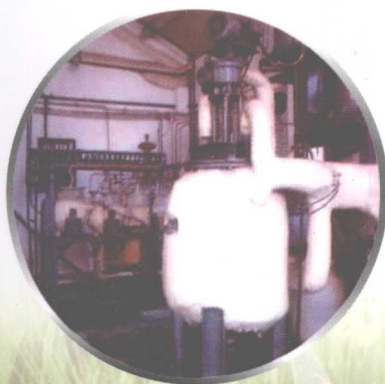


LINFEI JI FUHE FEILIAO GONGYIXUE

磷肥及复合肥料

工 艺 学

◎ 张允湘 主编



化学工业出版社

... 磷肥及复合肥料 ...
... 张允湘 主编 ...
... 化学工业出版社 ...

LINFEI JI FUHE FEILIAO GONGYIXUE

磷肥及复合肥料

工艺学

◎ 张允湘 主编



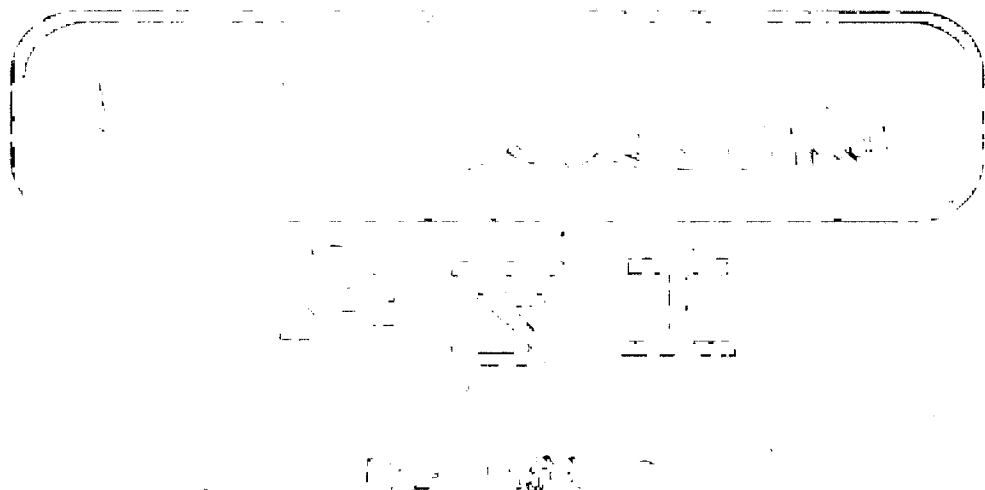
... 化学工业出版社 ...
... 北京 ...

化学工业出版社

北京

本书是作者根据多年来在磷复肥教学和科研方面积累的经验编写而成的,有理论,有实践,反映了2001年以来国内外磷复肥的新技术、新工艺、新成果。从原料磷矿入手,详细地介绍了磷酸、磷肥、复混肥等生产原理、生产方法、工艺流程、主要设备、工艺计算、三废治理与综合利用等内容。

适用于高等学校化工类专业学生,磷复肥生产企业与化工科研设计单位技术人员及相关管理人员、技术工人学习参考。



图书在版编目(CIP)数据

磷肥及复合肥料工艺学/张允湘主编. —北京:化学工业出版社, 2008.1
ISBN 978-7-122-01870-0

I. 磷… II. 张… III. ①磷肥-生产工艺②复合肥料-生产工艺 IV. TQ44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 001406 号

责任编辑: 杨立新

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 李 林

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 21 1/4 字数 537 千字 2008 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 65.00 元

版权所有 违者必究

前言

本书是笔者在本校化工学院选修课教材《磷肥及复合肥料工艺学》(1999年)及化学工业出版社2001年出版的《无机化工工艺学》(中册)第二篇《磷肥与复混肥》基础上编写的。本次成书尽可能反映了2001年以来国内外磷复肥新技术方面的内容。

我国是一个十三亿人口的大国,占世界人口22%,而耕地只占世界的7%。在人口逐年增加、耕地逐年减少的情况下,如何提高单产、增加农作物的产量、解决粮食问题、保障人民生活、促进国民经济的发展极为重要。在农业增产中,化学肥料的贡献约为40%~50%,而磷肥与复合肥料是最重要的化学肥料。据2006年统计我国磷肥产量为1210万吨 P_2O_5 ,产量与消费量均居世界第一。但有关磷复肥方面的专著却很少。四川大学化工学院(原成都科技大学化工学院)长期从事磷复肥方面的研究开发,并取得了许多重大成果:如《料浆浓缩法制磷铵新工艺》曾先后获国家科技进步一等奖、二等奖,教育部科技进步特等奖,化工部科技进步一等奖等许多国家与部省奖励。现有“化学工程”国家重点学科与教育部“磷资源综合利用与清洁工艺工程研究中心”以及四川省“磷化学与工程”重点实验室等专门从事磷复肥与磷化工研究、设计的单位与许多科技人员。为此书编写提供了良好的基础条件。

作者根据多年来在磷复肥教学科研上的经验编写了本书。希望能为我国磷复肥企业技术人员,有关科研设计单位技术人员,与高等、中等学校化工类专业师生以及有关管理人员提供参考。

全书共分八章,第1章“概论”、第2章“磷矿及磷矿粉”、第3章“湿法磷酸”、第4章“电炉法制黄磷与磷酸”、第7章“硝酸磷肥与其他复合肥料”由张允湘教授编写;第6章“磷酸铵类复合肥料”由罗澄源、张允湘教授编写,第5章“磷肥”由蒋绍志副教授编写,第8章“复混肥料”由罗洪波副教授编写。全书由博士生导师张允湘教授主编与统稿。

本书的编写得到了原成都科技大学校长、博士生导师王建华教授,化工学院院长、博士生导师梁斌教授,博士生导师王励生、钟本和、朱家骅、刘代俊、李军、应建康教授等的大力支持与帮助,并提出了许多宝贵意见。刘期崇、邱礼有教授,李伯刚副教授对本书初稿图表进行了校阅,在此对他们的支持表示衷心的感谢!

书中的不妥与疏漏之处欢迎读者批评指正。

编者

2008年1月于四川大学化工学院

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 化学肥料在农业上的重要作用	1
1.1.1 概述	1
1.1.2 发展磷肥对我国农业增产的重要性	1
1.2 磷肥工业的发展简述	2
1.2.1 世界磷肥工业的发展简况	2
1.2.2 我国磷复肥工业的发展和展望	4
参考文献	13
第 2 章 磷矿及磷矿粉	15
2.1 磷矿石	15
2.1.1 磷灰石	15
2.1.2 磷块岩	16
2.1.3 磷矿质量的评价	17
2.1.4 磷酸、磷铵生产对磷矿质量的基本要求	23
2.2 磷矿粉的制备	24
2.2.1 概述	24
2.2.2 湿法研磨流程	25
2.3 合理利用磷矿资源, 确保磷肥工业的可持续发展	26
参考文献	26
第 3 章 湿法磷酸	27
3.1 磷酸的性质和用途	27
3.1.1 磷酸的性质	27
3.1.2 磷酸的用途	28
3.2 湿法磷酸生产的理论基础	32
3.2.1 湿法磷酸生产的化学反应	32
3.2.2 硫酸钙在 $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 与 $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相平衡及转化动力学	33
3.2.3 磷矿的酸分解过程及硫酸钙结晶过程	36

3.3 磷酸与磷石膏的过滤分离	49
3.3.1 过滤基本方程式及应用	49
3.3.2 滤饼厚度与滤饼洗涤情况讨论	51
3.4 湿法磷酸真空过滤系统氟硅酸钾(钠)结垢特性及防治研究	52
3.4.1 结垢试验	52
3.4.2 阻垢试验结果	54
3.5 湿法磷酸生产的工艺流程和主要设备	54
3.5.1 二水湿法磷酸生产的工艺流程	54
3.5.2 湿法磷酸生产的其他流程	57
3.6 二水湿法磷酸生产工艺条件的选择及操作控制	59
3.6.1 酸解过程工艺条件的选择	59
3.6.2 过滤过程工艺条件的选择及强化途径	64
3.6.3 关于 P_2O_5 损失	65
3.7 湿法磷酸主要工艺技术指标的计算	65
3.7.1 石膏值的计算	65
3.7.2 三大技术指标的计算	66
3.7.3 其他工艺指标的计算	67
3.8 湿法磷酸的浓缩	71
3.8.1 真空浓缩磷酸的工艺原理	71
3.8.2 磷酸浓缩的物理化学及含氟废气处理	73
3.8.3 生产流程与主要设备	76
3.8.4 磷酸浓缩装置的发展趋势——双级蒸发浓缩	79
3.8.5 磷酸一段浓缩到约 40% P_2O_5 工艺	80
3.8.6 工艺指标与操作条件的选择	82
3.9 湿法磷酸的净化	82
3.9.1 湿法磷酸中的淤渣及处理方法	83
3.9.2 湿法磷酸中杂质离子的除去	84
3.10 湿法磷酸的工艺计算	86
3.10.1 湿法磷酸的物、热平衡	86
3.10.2 湿法磷酸主要设备的工艺简算	97
3.11 湿法磷酸生产的绿色化学与循环经济	101
3.11.1 磷酸生产中的污染问题	101
3.11.2 污水及废气的处理和利用	102
3.11.3 磷石膏的处理和利用	106
3.12 湿法磷酸生产技术的新进展	118
3.12.1 比利时普莱昂第四代多格多槽湿法磷酸工艺	119
3.12.2 法国罗纳-普朗克磷酸工艺	120
3.12.3 美国巴吉尔等温反应器磷酸工艺	121
3.12.4 美国多尔-杰克布斯(Dorr-Jacos)改进型同心圆多桨单槽工艺	122
3.12.5 其他湿法磷酸新技术	123

参考文献	123
第4章 电炉法制黄磷与磷酸	125
4.1 元素磷的性质和用途	125
4.2 电炉法制黄磷	125
4.2.1 电炉法制黄磷的基本原理	126
4.2.2 电炉法制黄磷工艺条件的选择与控制	127
4.2.3 电炉法制黄磷副产物的利用	128
4.2.4 电炉法制黄磷的工艺流程和主要设备	128
4.2.5 我国黄磷工业存在的主要问题与发展趋势及建议	129
4.3 热法磷酸	130
4.3.1 热法磷酸生产的基本原理	130
4.3.2 热法磷酸生产的工艺流程及操作控制	132
4.4 窑法磷酸	133
4.4.1 窑法磷酸的基本化学原理	134
4.4.2 窑法磷酸的两种技术路线简述	134
参考文献	137
第5章 磷肥	138
5.1 酸法磷肥	138
5.1.1 普通过磷酸钙	138
5.1.2 重过磷酸钙	148
5.1.3 富过磷酸钙	152
5.1.4 沉淀磷酸钙	152
5.2 热法磷肥	154
5.2.1 钙镁磷肥	154
5.2.2 钙钠磷肥	159
5.2.3 脱氟磷肥	159
5.2.4 钢渣磷肥	162
5.2.5 偏磷酸盐	162
参考文献	164
第6章 磷酸铵类复合肥料	165
6.1 磷铵工业的发展简述	165
6.2 磷铵的性质	167
6.2.1 磷酸一铵	167
6.2.2 磷酸二铵	168

6.2.3	磷酸一铵和磷酸二铵的比较	168
6.2.4	聚磷酸铵	169
6.3	磷铵生产所需原料	170
6.3.1	正磷酸和聚磷酸	170
6.3.2	氨	172
6.4	湿法磷酸的氨化	172
6.4.1	湿法磷酸与氨的反应和析出的物相	173
6.4.2	磷酸氨化料浆的性质	176
6.4.3	磷酸氨化溶液的蒸气压	178
6.4.4	磷酸氨化料浆的中和度与 pH 之间的关系	179
6.4.5	湿法磷酸氨化料浆的流变性	180
6.4.6	磷铵料浆的比热容	183
6.4.7	湿法磷酸氨化过程的物料和热量计算	183
6.4.8	湿法磷酸氨化的方法和设备	187
6.5	湿法磷酸氨化料浆的蒸发浓缩	196
6.5.1	利用 $\text{NH}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 溶解度图分析磷铵料浆浓缩过程	197
6.5.2	磷铵溶液的沸点升高	198
6.5.3	磷铵料浆加热器的传热系数	198
6.5.4	磷铵料浆双效蒸发流程	199
6.5.5	磷铵料浆三效蒸发流程	201
6.5.6	磷铵料浆蒸发流程比较	202
6.5.7	酸性磷铵料浆的浓缩	204
6.6	喷浆造粒转筒干燥制粒状磷铵	207
6.6.1	喷浆造粒的成粒机理	207
6.6.2	喷浆造粒干燥过程分析	208
6.6.3	喷浆造粒干燥流程和设备	210
6.6.4	喷浆造粒干燥工艺的操作条件	213
6.6.5	喷浆造粒干燥机的物料和热量衡算	216
6.7	喷浆流化造粒干燥制粒状磷铵	220
6.8	喷雾干燥制粉状磷铵	222
6.8.1	喷雾器与离心式喷雾干燥	222
6.8.2	料浆浓缩-喷雾流化干燥制粉状磷酸一铵 (MAP)	224
6.8.3	料浆法磷铵工艺的发展和展望	226
6.9	管式反应器生产磷铵	229
6.9.1	管式反应器-转鼓造粒生产 MAP	229
6.9.2	管式反应器-转鼓造粒生产 DAP 和 NPK	230
6.9.3	管式反应器-喷雾干燥生产粉状 MAP 和 DAP	234
6.9.4	加压氨化制粉状 MAP 和粒状 DAP	236
6.9.5	管式反应器-喷雾流化干燥制粉状磷酸一铵新工艺	237
6.10	含聚磷酸铵肥料的生产	239

6.10.1 含聚磷酸铵粒状肥料的生产	239
6.10.2 含聚磷酸铵液体肥料的生产	243
6.11 磷铵类肥料生产的辅助设备	243
6.11.1 磷铵类颗粒肥料的干燥、筛分、破碎、冷却和产品调理设备	243
6.11.2 磷铵类肥料生产中气体的净化	246
6.12 关于磷铵肥料的标准 (GB 10205—2001)	249
6.12.1 产品分类	249
6.12.2 要求	249
参考文献	250
第7章 硝酸磷肥与其他复合肥料	253
7.1 硝酸磷肥	253
7.1.1 硝酸分解磷矿制硝酸磷肥的生产原理	253
7.1.2 酸解中和、浓缩、造粒、干燥流程及主要工艺简述	261
7.1.3 间接冷冻法制硝酸磷肥的工艺流程	264
7.1.4 硝酸磷钾肥	265
7.1.5 硝酸磷肥与硝酸磷钾肥产品技术要求	267
7.2 硫基(磷酸基)三元复合肥料	267
7.2.1 概述	267
7.2.2 低温转化氯化钾生产硫基氮磷钾工艺流程	268
7.2.3 主要工艺控制条件	269
7.2.4 主要设备简述	271
7.2.5 主要工艺简述	272
7.3 尿基复合肥料	273
7.3.1 尿基过磷酸钙复合肥工艺	273
7.3.2 工艺流程	275
7.4 硫酸-氨管式反应器生产氮磷钾三元复合肥	277
7.4.1 硫酸-氨管式反应器工艺特点	277
7.4.2 硫酸-氨管式反应器生产 NPK 造粒部分流程简介	278
7.5 磷酸二氢钾	279
7.5.1 磷酸二氢钾的制造方法	279
7.5.2 磷酸二氢钾产品的质量标准	280
参考文献	281
第8章 复混肥料	282
8.1 复混肥料生产的物化性质及原料的相配性	282
8.1.1 具有“可配性”的肥料	283
8.1.2 具有“不可配性”的肥料	283

8.1.3 具有“有限可配性”的肥料	284
8.2 复混肥的物化性质	286
8.2.1 颗粒粒度分布	286
8.2.2 颗粒强度	287
8.2.3 堆密度	287
8.2.4 休止角	287
8.2.5 临界相对湿度	287
8.2.6 结块性	288
8.2.7 熔点	288
8.3 复混肥料与专用肥料	289
8.4 复混肥料的生产工艺及操作控制	289
8.4.1 复混肥料生产工艺简述	289
8.4.2 尿素-磷酸铵-氯化钾系团粒法复混肥料生产工艺及操作条件	291
8.4.3 高塔熔体喷浆造粒生产尿基复合肥料工艺	293
8.4.4 复混肥料的工艺计算	294
8.5 掺混肥料	296
8.6 缓/控释肥料	297
8.7 有机复合肥料	298
8.8 生物肥料	299
8.9 液体肥料	300
8.9.1 清液肥料	301
8.9.2 悬浮液肥料	303
参考文献	308
附录	309
附录 1 常用数据表	309
附录 2 有关肥料化合物的 X 射线衍射数据	310
附录 3 磷酸、磷铵及重钙的建厂指标	323
附件 1 磷酸装置	323
附件 2 磷酸、磷铵装置	326
附件 3 重过磷酸钙装置	335

第1章 概论

1.1 化学肥料在农业上的重要作用

1.1.1 概述

氮肥、磷肥与钾肥是作物需要量最多的三大营养元素肥料，也称为肥料的三要素或大量元素肥料，其还需要补充较少的硫、铁、镁等称为中量营养元素肥料，极少的硼、锌、铁、锰、铜、钼等称为微量元素肥料。各种营养元素在作物的生命代谢过程中各有其独特的作用，彼此不能互相代替。例如，氮、硫、磷三个元素都是组成蛋白质的成分，但是在作物体内的氧化还原作用上，磷不能代替硫，而在碳水化合物的形成转化过程中，硫不能代替磷。

氮是组成蛋白质、叶绿素、酶——生物催化剂、核酸和维生素的主要成分，施氮肥能使作物长得枝壮叶茂。缺氮则生长受到抑制，叶绿素形成受阻，蛋白质含量降低。

磷是组成原生质、核细胞的重要元素，它能促进作物开花结果，籽实早熟，并可提高籽实的质量。

钾能促进碳水化合物和蛋白质的合成以及 60 种以上酶的反应，也能促进糖的运输，施钾肥后，能使作物茎秆坚硬，增强抗病和抗倒伏的能力，提高作物质量。

作物吸收的养分必须是溶解状态的，即能够溶解于土壤的水中或作物根系分泌的弱酸中，呈离子或分子状态存在。化肥进入土壤后，主要是呈离子状态被作物吸收的。作物可吸收的氮主要是指 NH_4^+ 、 NO_3^- 态的氮。 H_2PO_4^- 最易被作物吸收， HPO_4^{2-} 次之，偏磷酸根离子 PO_3^- 和焦磷酸根离子 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 也能被吸收。钾元素主要以 K^+ 状态进入作物体内。作物也吸收一些分子态的水溶性有机物，如尿素、腐植酸、糖类、维生素、生长激素等。

1.1.2 发展磷肥对我国农业增产的重要性^[1]

我国是一个拥有 13 亿人口的大国，占世界总人口约 22%，但耕地面积却只占世界耕地面积的 7%。加上耕地逐年减少，人口逐年增加，在这种情况下，为了保证粮食的供给，提高粮食单产是最有效的措施之一。

农业生产是一个能量和物质的转化与循环过程。在农业内部再循环部分是很小的，大部分随着农产品的收获而转移到社会的各个方面，因此必须从外部投入必要的能量和物质作为补偿。在各种能量和物质的投入中，化肥约占 50%，对农业增产所起的作用约占 40%，故施用化肥是提高粮食单产的关键。

我国磷肥、钾肥的产量与施用量不足，施用化肥的氮、磷、钾比例严重失调，多氮、少磷、缺钾现象严重，这也成为农业增产的一大障碍。近年来，虽然磷钾肥的发展很快，但是仍然远不能满足要求。据最近统计，国产化肥的氮、磷、钾比例为： $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 :$

0.31 : 0.013, 而我国农业部门提出的要求是 1 : 0.37 : 0.25, 远低于国际平均水平 1 : 0.5 : 0.4, 故磷与钾的差距仍很大。

我国约 18 亿亩 (1 亩 = 666.67m²) 耕地中可供作物吸收的速效性与缓效性的磷、钾含量均很低。如耕地中的严重缺磷 (土壤中速效磷 < 5mg/L, 即 < 5ppm, 下同) 与中等缺磷 (土壤中速效磷 < 10ppm) 的土壤约占总耕地面积的三分之二, 因此发展磷肥对我国农业增产十分重要。

为了农业增产的需要, 今后我国化肥工业的发展重点是磷肥与钾肥。

1.2 磷肥工业的发展简述

1.2.1 世界磷肥工业的发展简况^[3,23]

1.2.1.1 初创时期

早在 1842 年, Murray 和 Lawes 提出了生产普钙的专利^[4]。1854 年, 世界上第一个普钙厂在英国 Ipswich^[5] 建立, 不久即推广到许多国家, 但是在丰富的磷矿资源被发现之前, 生产的主要原料是兽骨。大约在 1867~1868 年, 美国 Baltimoe 厂才开始改用磷矿^[6~8]。

湿法磷酸 1850~1852 年开始投入生产, 原料也是兽骨^[7], 1870~1872 年, 德国首先生产肥料用酸。1890 年, 西欧已有 12 家公司生产磷酸供制重钙, 原料也改用磷矿。由于湿法磷酸采用间歇生产, 故发展比较缓慢。热法磷酸的生产则主要依赖于电炉制元素磷工业的发展。

第一个制元素磷的工业电炉在 1890 年建于美国的 Wednesfield。紧接着, 1891 年在法国、1892 年在德国、1893 年在加拿大和 1897 年在美国等国也陆续建厂投产^[9], 从此, 形成了磷肥生产中湿法即酸法与热法即高温法两种不同的加工路线。

1.2.1.2 初步发展时期

20 世纪上半叶, 大致在 1900~1950 年的五十年间, 磷肥工业进入了初步发展时期。首先是在磷肥生产中以连续法取代各种间歇法。

1915 年, 美国 Dorr 公司在—组预分解槽中分解磷矿, 在—组稠厚器中逆流洗涤石膏, 实现了湿法磷酸的连续操作。次年即有 Rumford 化学公司建厂投产, 到 1929 年大约已有 31 家公司建造了这种磷酸厂。1932 年, Dorr 在美国 Trail 厂中进一步采用返浆技术, 并用 Oliver 过滤机连续分离、洗涤石膏。这种原始 Dorr-Oliver 流程使获得的磷酸浓度从当初间歇法的 10%~15% 提高到了 30%~32% P₂O₅ ^[7,9]。为了获得更浓的磷酸, 对半水硫酸钙和无水硫酸钙分离的方法进行了大量的试验研究^[11~13]。虽然未实现工业化, 但这些研究却加深了对硫酸分解磷矿机理的认识。在实际生产中, 浓磷酸还是靠二水物法得到的稀磷酸经过磷酸浓缩而制得。

20 世纪初, 过磷酸钙也实现了连续生产^[6~8]。在欧洲主要由 Haxwell 法、Nordengren 法、Moritz-Standaert 法和 Kuhlmann 法等。美国主要有 Broadfield 法和 Sackett 法。这些方法大都采用回转式或带式化成装置, 得到的混合物一边固化, 一边移入仓库熟化。此类流程至今仍是过磷酸钙厂采用的传统工艺。为了改善产品性能和缩短熟化时间, 许多工厂又开始生产粒状过磷酸钙和氨化过磷酸钙。重过磷酸钙的连续生产比过磷酸钙晚得多。20 世纪 40 年代 TVA 首先用皮带化成使之实现连续生产时, 采用的还是热法高浓度磷酸^[14]。如果用

较低浓度的湿法磷酸分解,则重过磷酸钙必须干燥,不然就必须先将稀磷酸浓缩。

热法磷酸与磷肥在这一时期发展较快。1917~1918年, Ross 和 Cottrell 电除雾器回收磷酸雾成功,实现了热法磷酸的生产^[15,16]。不久,美国 TVA、Monsanto 和 Victor 化学公司陆续建厂。以 TVA 为中心,先后研究并投产的还有脱氟磷肥、钙镁磷肥、偏磷酸钙和偏磷酸钾等。这些肥料均采用热法加工,使磷矿在电炉或高炉中加热脱氟或其他添加剂反应而转化为有效磷。其共同特点是产物呈枸溶性^[10]。

新的磷肥品种不断涌现是这一时期的特点之一。高浓度复合肥料开始问世,首先是硝酸磷肥。1927年, G. I. Liljenroth 提出硫酸盐循环法^[17], 1928年, Erling 提出 Odda 法^[18], 1925年 Rozler 提出碳化法等都为以后硝酸磷肥的工业生产奠定了基础。20世纪40年代后期,法本公司在德国 Oppau 已经实现了硝酸-磷酸和硝酸-硫酸分解磷矿生产硝酸磷肥装置的连续运转^[8]。磷铵在当时还是用磷酸吸收焦炉气中氨得到的。直接中和法尚在研究之中^[19,20]。

1.2.1.3 迅速发展时期

20世纪50年代以来是磷肥发展的全盛时期。这一时期的显著特点是产量迅速增加,以磷铵为代表的高浓度磷复肥的新工艺、新品种、新技术不断涌现。

(1) 产量大幅度增加^[21,22] 从19世纪40年代到20世纪40年代的100年中,磷肥年产量最高只达到约300万吨 P_2O_5 。而其后的60年中,世界磷肥年产量从1946年的275万吨 P_2O_5 增加到2006年的3678万吨 P_2O_5 。

世界磷肥生产主要集中在磷资源丰富的地区,如北美、前苏联、非洲、中国等地。磷复肥生产也主要集中在美国、俄罗斯、哈萨克斯坦、摩洛哥、中国等国家。

根据 IFA 资料,世界化肥品种仍以高浓度为主。近10年来磷铵产量增加了60%以上。预测到2010年,世界磷肥需求量将达到4179万吨 P_2O_5 ,比2006年增加10%以上。

(2) 以磷酸铵为代表的高浓度磷复肥发展迅速 磷酸铵是一种适用于所有土壤和作物且增产效果显著的高浓度氮磷复肥,是当今磷复肥工业的主导产品。由于磷铵含磷高,有效 $P_2O_5 > 40\%$,故国内外均将它归入磷肥类。磷铵生产过程简单、产品浓度高、造粒性好,而且所含磷绝大部分呈水溶性,故在20世纪50年代后发展十分迅速。60年代初,美国 TVA 和英国 SAI 分别开始用湿法磷酸生产磷酸二铵(DAP)和磷酸一铵(MAP)。磷酸二铵由于适宜作散装掺混肥料的磷源,因而在美国被广泛采用。而磷酸一铵可以代替过磷酸钙以混合造粒方式生产复合肥料,因而在其他国家得到大力推广。

2006年,世界磷铵产量达到2086万吨 P_2O_5 ,其中DAP为1265万吨 P_2O_5 ,占磷铵总产量的60.6%。MAP为821万吨 P_2O_5 ,占磷铵总产量的39.4%。

早期生产的磷酸铵肥料主要是MAP。20世纪50年代后建立的MAP工厂大多采用双轴造粒流程,产品规格一般为11-48-0。近年来已将规格提高为12-52-0。1969年,前苏联肥料与杀虫剂研究院(НИИФ)针对质量较差的卡拉-塔乌(Kara-Tay)磷矿,开发出料浆法磷铵工艺,并随即在乌兹别克、哈萨克、土库曼等地建设了一批15万吨/年生产装置,其产品规格为10-40-0。20世纪60年代以后,英国、美国、法国和日本等国又相继开发了各种粉状MAP生产工艺。

DAP由于含氮高,在20世纪50年代后发展很快。1954年,第一个以湿法磷酸为原料的生产DAP的工厂在美国密苏里州农民联合企业投产。1961年,美国TVA开发了预中和-转鼓氨化造粒工艺生产粒状DAP(18-46-0)产品并使其成为磷铵产品中最主要的品种。

20 世纪 70 年代中期,美国、法国和西班牙等国相继开发出管式反应器代替槽式中和器,进一步简化了设备与流程,节省了投资与能耗。

氮磷复肥中另一个重要品种是硝酸磷肥,简称 NP,该产品不仅硝酸得到双重利用,而且由于不耗硫酸,在硫资源缺乏的欧洲国家发展很快。生产工艺以冷冻法为主。1952 年德国 BASF 公司 Ludwigs Hafen 工厂开始采用冷冻法。现在,世界上主要采用的是挪威 Norsk Hydro 公司改进的工艺:冷冻温度 -5°C ,除钙率 85%,产品 P_2O_5 水溶率 80%~85%。迄今已在 6 个国家建设了 15 套装置,单系列最大规模为 2970t/d,总能力为 1000 万吨/年,产品规格为 27-13-0。除冷冻法外,法国、荷兰、美国、日本等国还相继开发了碳化法、混酸法、硝酸-磷酸法与硝酸-硫酸(盐)法及硫酸盐法等工艺。目前,硝酸磷肥的产量大约 450 万吨 P_2O_5 ,约占世界磷肥总产量的 8%。在主要磷肥品种中,位于磷铵、SSP、TSP 之后居第四位^[21]。

(3) 品种结构进行了合理的调整^[21] 世界磷复肥的品种结构是向高浓度方向发展。

① 作为最早生产的低浓度磷肥——过磷酸钙 SSP,由于 20 世纪 50 年代以来,高浓度磷复肥的发展,过磷酸钙因有效成分低,含有效 P_2O_5 12%~20%,而逐渐失去在磷肥中的统治地位,比例逐年下降。1956 年以后的六年间,SSP 一直占世界磷肥产量的 60%以上,1962 年降至 50%,1972 年降为 35%,1978 年降为 25%,1983 年降为 20%,1995 年进一步降为 19%。显然比例下降幅度较大,但绝对产量却下降不多,如 1966~1980 年间,SSP 产量一致在 (700~800) 万吨 P_2O_5 左右,而在 1981~2000 年间仍维持在 (600~700) 万吨 P_2O_5 之间。

② 高浓度磷肥重过磷酸钙 TSP 含有效 $\text{P}_2\text{O}_5 > 45\%$,已发展成为过磷酸钙最好的换代产品,在磷肥中所占比例逐年上升。2005 年,世界 TSP 产量约占世界磷肥产品的 8%。

③ 热法磷肥 如钙镁磷肥、脱氟磷肥、钙钠磷肥,虽然在磷肥中所占比例很少(约 3%),但由于不耗硫酸且对磷矿适应性强,故对于硫资源缺乏、磷矿质量较差的国家,近年来热法磷肥有一定发展。不过由于产品有效磷全部为非水溶性,故发展受到限制。在西欧许多国家,钢渣磷肥仍占有一定地位。

④ 各种新型肥料开始研制和发展 近年来,各种含磷的新型肥料如缓释肥料(包括控制释放肥料),液体肥料,包膜肥料,微量元素肥料,稀土复合肥料,磁化肥料,生物活性肥料,有机复合肥料,含有农药、除草剂的复合肥料等也开始研制并投入工业生产,使磷肥发展成为具有复合型、功能型等更具有特性和高利用率的专用复混肥料。为适应绿色化学发展的需要,用微生物细菌分解磷、钾矿制磷、钾肥的研究已取得进展,这将对消除环境污染的清洁磷肥的生产具有重要的推动作用。

21 世纪已经到来,世界磷复肥工业将面临着环境、节能减排、资源、技术、效益等一系列问题,因此必须努力开创新的发展战略,以便顺利进入可持续发展的新时代。

1.2.2 我国磷复肥工业的发展和展望^[21~23]

1.2.2.1 从低浓度磷肥起步

(1) 从生产磷矿粉开始 新中国刚建立时,由于受资源、技术和资金等条件的制约,尚不具备大规模建设磷肥工业的条件。为了满足农业对磷肥的需要,国家决定在 1953~1957 年第一个五年计划期间,磷肥工业以发展磷矿粉为主,以代替当时供应不足的骨粉;同时增加过磷酸钙进口,1953 年进口量曾达 5.5 万吨。

1951年,中国科学院土壤研究所开始进行磷矿粉的肥效试验;并于1953年在广东海南橡胶林大量施用江苏锦屏磷矿粉约两三万吨。同时在华东、中南等地也进行了锦屏磷矿粉肥效试验。

1962年,农业部又无偿调拨从摩洛哥进口的磷矿粉13.8万吨,在东北、华东、中南和四川、河北、北京等18个省市进行了大面积的肥效试验。

1972年,为了增加肥源,又依次大规模地生产和推广施用磷矿粉,并命名为“磷矿粉肥”。1976年产量曾达到140万吨实物,由国家进行补贴。

我国虽然先后三次进行了大规模施用磷矿粉,但是其肥效限制条件较多,主要取决于以下三个条件的配合。①磷矿性质:必须使用晶粒小、比表面积大、碳氟磷灰石含量多(即 CO_3^{2-} 对 PO_4^{3-} 同晶置换量高)、枸溶性磷含量高的沉积磷块岩。我国多数产地的磷矿活性低,即使昆阳和开阳磷矿中枸溶性 P_2O_5 分别为7.2%和7.5%,也仅属中等水平。早期施用的锦屏磷矿为沉积变质磷块岩,枸溶性 P_2O_5 只有1.8%,肥效较差。②土壤性质:一般应施用于 $\text{pH}<5.5$ 的酸性土壤上;反应活性特别高的磷矿粉可用于 <6.5 的微酸性土壤。③作物特点:尽量用于吸磷能力强和多年生木本作物。这些都说明磷矿粉肥在施用上有很大的局限性,加之用量大,运费高,肥效慢,因而未能获得推广。1979年后,基本上不再生产。

(2) 重点发展过磷酸钙^[24] 1953年,我国重工业部化工局决定以锦屏磷矿精选磷矿粉为原料,着手试验研究和工厂建设筹建工作。1955年,上海制酸厂建成了1万吨/年过磷酸钙中间试验厂,为设计大厂提供数据。1958年,先后在南京和太原采用立式搅拌、回转化成工艺,建成了40万吨/年和20万吨/年的过磷酸钙厂。同时,在1952~1957年间,哈尔滨、辽阳、济南、衡阳也分别建设了(2~6)万吨/年的小型过磷酸钙厂。这6个厂形成了我国早期的磷肥工业。20世纪60年代,湛江和株洲采用皮带化成工艺建成20万吨/年过磷酸钙装置。70年代,大冶、铜陵分别建成了20万吨/年过磷酸钙装置。80年代末,甘肃金昌建成了40万吨/年过磷酸钙装置。过磷酸钙生产的工艺和设备比较简单,1958~1978年间,各地因陋就简地办了很多生产能力低于10万吨/年的过磷酸钙厂;加快了过磷酸钙的发展。

目前,我国有大、小过磷酸钙厂400个左右,以中、小厂的(5~10)万吨/年为主,基本上都布置在市场所在地或有色冶炼烟气制酸厂附近,如株洲、大冶、铜陵、金昌等厂。20世纪80年代以前过磷酸钙产量一直占我国磷肥产量的65%~75%。突出的问题是产品品位较低,1997年全国重点过磷酸钙厂的平均有效磷含量为14.4%,硫酸消耗为2391kg/t P_2O_5 。80年代以来,由于磷铵为主的高浓度磷肥的迅速发展,过磷酸钙在磷肥总产量中的比例不断下降到40%以下。2005年我国过磷酸钙产量约420万吨 P_2O_5 ,约占当年磷肥总产量的37%。

过磷酸钙的生产工艺主要采用我国20世纪60年代自主开发的“浓缩料浆法”技术。其特点是将磷矿加水湿磨成矿浆后与浓硫酸反应,以消除“稀酸矿粉法”干法磨矿造成的粉尘污染,生产环境能够得到很大改善,且比干法能耗降低。

我国过磷酸钙技术发展主要在均化配矿,降低矿浆含水量及提高矿浆流动性,高铁、铝、镁杂质含量的生产技术,新型混合反应器,添加活化剂疏松防结块,缩短堆置熟化期,含氟废气处理、添加垃圾等含有机质过磷酸钙等。无化成室法省去堆置熟化期的工艺由于对磷矿、磷酸质量要求较高,推广应用受到一定限制。

(3) 开创高炉法钙镁磷肥的生产^[24] 鉴于我国磷矿杂质含量较高, 而含硫资源有不足, 在 1953 年时确定了磷肥加工路线要实行酸法、热法并举的方针。从 1953 年起, 四川、云南、浙江、北京等地的工厂、研究和设计单位相继开展了钙镁磷肥 (以下简称 FMP) 的研制工作。1958~1959 年, 北京化工实验厂和浙江兰溪化肥厂先后采用冷风直筒形高炉生产出 FMP, 但炉龄短、消耗高。1963~1964 年, 江西东乡磷肥厂先后将 13m^3 和 40m^3 两台高炉改造成热风腰鼓形、炉腹采用水夹套冷却, 连续生产 FMP 取得成功, 能力分别达到 3 万吨/年和 6 万吨/年, 从而开创了我国采用高炉生产 FMP 的历史。此后, 各地纷纷利用闲置的炼铁高炉 (约 180 台) 改造生产 FMP, 最大为浙江绍兴钢铁厂的 82m^3 高炉。1976 年, 郑州工学院许秀成提出玻璃结构因子配料方法, 可以使用 $\text{P}_2\text{O}_5 \geq 16\%$ 的低品位磷矿。1980 年, 广西鹿寨化肥厂采用精料、大风、高温生产方法, 产量提高 1 倍, 焦耗降低 40%, 实现了高产、优质、低耗, 使 FMP 生产技术水平得到了进一步提高。

1961 年以后, 浙江、湖南、广西、福建、贵州、江西等省的 10 多个工厂利用当地水电资源, 相继建设了 30 多台 $400 \sim 2800\text{kV} \cdot \text{A}$ 电炉生产 FMP, 其能力相当年产 $2500 \sim 20000\text{t}$ 的 FMP, 但由于直接电耗达 $800\text{kW} \cdot \text{h/t}$, 成本高, 到 1992 年全部关闭。

钙镁磷肥不吸潮, 不结块, 且含有镁与硅, 在今后高镁磷矿越来越多的条件下, 是一种很合适的品种。目前我国钙镁磷肥生产量和出口量均居世界首位。2006 年我国钙镁磷肥产量约 30 万吨 P_2O_5 , 约占当年磷肥总产量的 3%。

1.2.2.2 向高浓度复合肥料发展

早在 20 世纪 50 年代初世界高浓度磷复肥刚刚起步之际, 我国已经意识到其是今后磷肥工业的发展方向, 开始安排上海化工研究院在研制过磷酸钙的同时, 利用我国磷矿进行湿法磷酸、热法磷酸、重过磷酸钙、磷酸铵、硝酸磷肥以及脱氟磷肥等产品的研制和中间试验工作, 并在 20 世纪 60 年代先后取得了科研成果, 为我国发展高浓度复合肥料奠定了基础。

(1) 积极探索热法磷酸生产高浓度磷肥的可行性 1976 年, 广西磷酸盐化工厂建成了年产 1.5 万吨黄磷、2.5 万吨 P_2O_5 热法磷酸 (其中泥磷制酸 0.7 万吨 P_2O_5)、5 万吨热法重钙和三聚磷酸钠等装置。投产后, 由于热法重钙生产成本低, 不能用作肥料, 只能少量生产供糖厂净化剂用。

20 世纪 80 年代, 为了发挥云南省的磷电优势, 决定建设年产 6 万吨黄磷 (2 台电炉)、14 万吨 P_2O_5 (即 $2 \times 230\text{t/d}$) 热法磷酸、40 万吨 (日产 1440t) 热法重过磷酸钙装置进行试点, 总投资约 30 亿元, 已于 1997 年建成。但是由于各方面情况发生了变化, 电站和磷肥投资都增加了好几倍, 电价也由当初 $1\text{kW} \cdot \text{h} 0.04$ 元升到 0.26 元, 重过磷酸钙成本超过售价, 只能用泥磷制的磷酸生产少量重过磷酸钙供作肥料使用。

(2) 为了解决硫资源不足开展硝酸磷肥试点 1984 年, 开封化肥厂采用硝酸、硫酸混酸法分解磷矿, 生产产品规格为 24-14.5-0 的硝酸磷肥 NP13 万吨和 17-13.5-19 的 NPK 复肥 3.5 万吨, 但由于技术问题, 迄今产量只能达到能力的一半左右。

20 世纪 80 年代, 济南化肥厂采用间接冷冻法建成了 15 万吨 NP 装置, 因技术和经济方面的原因, 设备处于封闭停产状态。

1987 年, 山西潞城化肥厂建成了以煤为原料的 30 万吨合成氨/年、54 万吨硝酸/年、90 万吨 NP/年装置, 当时总投资约 16 亿元。NP 是引进的挪威 Norsk Hydro 间接冷冻法技术, 日生产能力 2973tNP ($\text{N} 26.7\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 12.9\%$), 是世界上最大的 NP 生产装置, 但由于部分设备选型不当, 酸不溶物分离效果差, 磷矿的质量不符合 $\text{P}_2\text{O}_5 > 31.5\%$ 、 $\text{MgO} \leq 1\%$ 的技

术要求,虽经10年来的不断改造提高,2006年产量也只能达到约8万吨 P_2O_5 ,仅占磷肥总产量的0.7%。

(3) 重点发展以湿法磷酸为基础的高浓度磷复肥

① 重过磷酸钙 1982年,依靠国内开发的技术和设备,在云南磷肥厂内建成了日产110t P_2O_5 磷酸和年产10万吨重过磷酸钙装置,目前能力已达到20万吨。

1997年,引进技术在湖北荆襄磷化工公司建成了670t P_2O_5 /d、56万吨化成造粒法GTSP/年(1880t/d)装置,总投资约29亿元。现已改产为NPK复肥及磷铵。2005年,云南富瑞化工有限公司建成20万吨GTSP/a装置,一直正常生产。

此外,还有开阳磷矿的息峰厂年产10万吨,贵州福泉年产6万吨,云南2个年产4万吨小厂等。

2006年我国重过磷酸钙产量49万吨 P_2O_5 ,约占当年磷肥总产量的4.1%。

② 磷铵 1966年,南京化学工业公司采用国内开发的技术和设备,建成了50t P_2O_5 /d磷酸和3万吨DAP/年生产装置,从而揭开了我国磷铵生产的历史,但是直到20年后,我国才从两个方面加快了当今世界磷肥主导品种——磷铵的发展步伐。

a. 引进技术建设大中型磷铵装置 从1983~1994年间,我国有11个工厂引进磷酸/磷铵装置,现已全部建成生产。南京、大连、中阿三个厂是以进口磷酸为原料,进行生产DAP/NPK的试点。我国引进的磷酸和(或)磷铵装置概况见表1-1。

表1-1 我国引进的磷酸、磷铵装置

厂名	硫 酸		磷 酸		磷 铵		投资 /亿元	建成 时间
	/(万吨/年)	技术	/(t P_2O_5 /d)	技术	/(万吨/年)	技术		
铜陵			204	Iprochim	DAP12	Iprochim	2.06	1988
南京					DAP/NPK24/21.6	Davy/TVA	1.09	1989
大连					DAP/NPK24/21.6	Davy/TVA	0.99	1990
中-阿					DAP/NPK48/60	AZF	2.35	1990
贵溪			400	RP	DAP24	中国	4.76	1990
云峰	23(690t/d)		275	Prayon	DAP/NPK24/20	Davy/TVA	6.4	1992
红河州			210	Hydro Agri 半水-二水法	12	中国	2.9	1993
湛江			110	OXY 半水法	NPK10	中国	1.5	1993
黄麦岭	28(860t/d)	Boliden Monsanto	300	Dorr	MAP18	Jacobs	19.2	1996
金昌			200	RP	DAP12	AZF	5.2	1997
鹿寨	40(1200t/d)	Dorr-Oliver Siry Chamon	400	Badger		Espindesa	21.6	1999

b. 采用我国开发的料浆法磷铵技术建设中小型装置。1988年,中国原成都科技大学与四川银山磷肥厂合作,针对金河磷矿27% P_2O_5 、3%MgO、5.8% R_2O_3 杂质含量高的特点,采用氨中和稀磷酸、双效浓缩料浆工艺,建成了73套3万吨磷铵/年装置、2套6万吨磷铵/年装置。

1990年,山东鲁北化工厂总厂与3万吨磷铵/年装置配套,建成了利用磷石膏制4万吨硫酸/年和6万吨水泥/年装置,简称3-4-6工程,实现了经济效益、社会效益和环境效益的三统一。现在已有6个厂实现了这种资源的循环利用,但由于投资高,产值低,故经济效益