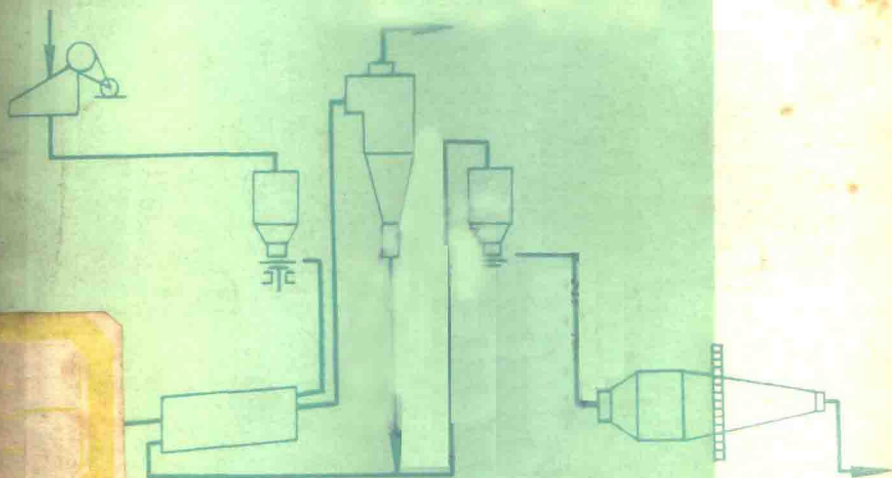


农业机械化丛书

中低品位磷矿的加工与施用



石油化学工业出版社



农业机械化丛书

中低品位磷矿的加工与施用

上海化工研究院
山东省土壤肥料研究所 编
中国科学院南京土壤研究所

石油化学工业出版社

本书是为了总结广大干部、工人、贫下中农在“农业学大寨”的群众运动中，发扬独立自主、自力更生的精神，广辟肥源、大搞中低品位磷矿的加工与施用、实行科学种田、合理施用磷肥方面的经验。全书共分两篇：第一篇为磷肥的加工，详细介绍了县办、社办、队办小磷矿、小磷肥厂的磷矿资源知识、生产各种磷肥（磷矿粉肥、腐植酸磷类复合肥料、钙镁磷肥及钙镁磷钾肥、过磷酸钙、沉淀磷酸钙）的方法及磷肥生产中含氟废气的处理；第二篇为磷肥的肥效和施用技术，详述了磷肥与土壤和作物的关系及各种磷肥的具体施用方法；书后还附有土壤和作物营养诊断的化学速测方法，以供各地在速测时参考。

本书语言通俗易懂，内容丰富，基本上概括了各地办小磷矿、小磷肥的生产经验，介绍了一些行之有效的施肥方法。可供县、社、队的广大工人、贫下中农、知识青年、干部和农业技术人员工作中参考。

农业机械化丛书

中低品位磷矿的加工与施用

上海化工研究院
山东省土壤肥料研究所 编
中国科学院南京土壤研究所

石油化学工业出版社

(北京和平里七区十六号楼)

石油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 787×1092¹/₃₂ 印张 6 插页 1

字数 127 千字 印数 1—7,600

1977年8月第1版 1977年8月第1次印刷

书号 15063·化208 定价 0.44元

毛 主 席 语 录

工业学大庆，农业学大寨

农业的根本出路在于机械化

社会主义到处都在胜利地前进

农业是我国社会主义国民经济
的基础。

前 言

在毛主席的革命路线指引下，“农业学大寨”的群众运动正在一浪推一浪地前进。广大干部、工人、贫下中农以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，在“农业学大寨”的群众运动中，发扬独立自主、自力更生的精神，广辟肥源、大搞中低品位磷矿的加工与施用，就地开采、就地加工、就地施用，因地制宜、土法上马创办了一大批县办、社办、队办小磷矿、小磷肥厂，促进了农业生产的发展。

为了总结各地大搞中低品位磷矿加工与施用方面的经验，我们编写了《中低品位磷矿的加工与施用》一书，以供农村县、社、队的干部、工人、贫下中农、知识青年及农业技术人员在工作中参考。本书初稿完成后，邀请了山东莱芜县寨里公社磷肥厂、山东昌潍地区农科所、四川德阳县磷肥厂、辽宁建平县磷铁矿、广西桂平县农业局、广西玉林地区农科所、江西樟树磷肥厂、河北省土壤肥料研究所的工人、干部、技术人员进行了“三结合”审稿。他们中间即有施用单位、又有生产单位、也有科研单位，有的即生产又施用、既是工人又是农民，有丰富的实践经验，大大丰富了本书的内容、提高了本书的质量。实践使我们认识到，以工农兵为主体的“三结合”审稿就是好。

由于我们的水平所限，在审稿中提出的问题我们可能还解决得不够，特别是大家所提供的一些宝贵的经验，虽然我们尽力吸收进来，但也有很多不足之处。为此，恳请广大工农读者批评指正。

编 者

一九七六年三月

目 录

第一篇 磷肥的加工	1
第一章 原料（磷矿）	1
第一节 磷矿的种类	1
一、磷灰石	1
二、磷块岩	1
第二节 我国磷矿资源	3
第三节 磷矿的选矿	4
第二章 磷矿粉肥	12
第一节 磷矿粉肥的特性	12
一、枸溶性较强的磷矿	12
二、枸溶性略差的磷矿	13
三、枸溶性最差的磷矿	13
四、磷矿粉肥的质量规格	13
五、磷矿粉肥的粒度	14
六、磷矿粉肥的含水量及比重	14
第二节 磷矿粉肥的生产	14
一、生产流程	14
二、主要设备及操作	15
第三章 腐植酸类复合肥料	22
第一节 腐植酸磷及其他腐植酸类复合肥料的生产方法	22
一、腐植酸磷复合肥料	23
二、酸化腐植酸与磷矿粉作用	24
三、腐植酸与过磷酸钙配合	24

II

第二节 腐植酸氮磷及腐植酸氮磷钾复合肥料的生产	25
一、氯化腐植酸加磷矿粉	25
二、腐植酸氯化混合过磷酸钙	25
三、腐植酸磷钾和氮磷钾的制法	26
四、其他制法	27
第三节 腐植酸类复合肥料的生产设备	27
第四章 钙镁磷肥及钙镁磷钾肥	28
第一节 生产钙镁磷肥的主要原料	29
一、磷矿石	29
二、含镁、硅矿物	29
三、燃料	30
第二节 钙镁磷肥生产工艺条件的选择	32
一、配料	32
二、熔融	33
三、水淬	35
四、粉碎和干燥	36
第三节 生产方法	36
一、高炉法的生产流程	37
二、高炉的结构	39
三、高炉法镍铁的回收	42
第四节 钙镁磷钾肥概述	42
第五章 过磷酸钙	44
第一节 基本理论	44
第二节 生产工艺条件的选择	47
一、理论硫酸用量的计算	47
二、硫酸用量、浓度和温度	48
三、搅拌强度和混合时间	49
四、磷矿粉细度	50
五、工艺条件的控制范围	50
第三节 生产方法和主要设备的选型	51

一、生产方法	51
二、主要设备的选型	52
第四节 耐腐蚀材料	65
一、主要设备的耐腐材料	65
二、水玻璃胶泥	66
三、硬聚氯乙烯	67
第五节 主要技术经济指标	67
第六章 沉淀磷酸钙	69
第一节 主要化学反应及生产条件的选择	70
一、盐酸分解磷矿制取磷酸	70
二、盐酸分解液制取沉淀磷酸钙肥料	72
第二节 沉淀磷酸钙肥料的生产工艺流程	75
第三节 主要设备及防腐	76
第四节 防腐施工	78
一、生漆涂料施工	78
二、辉绿岩粉衬里施工	79
三、环氧树脂涂料施工	80
第七章 含氟废气的吸收处理和氟盐的加工	81
第一节 磷肥生产过程中氟的危害性及排放标准	81
第二节 过磷酸钙含氟废气的吸收	83
一、吸收原理	83
二、吸收设备	83
三、工艺流程和操作	86
第三节 钙镁磷肥含氟废气的吸收和处理	88
一、高炉氟气来源和废气组成	90
二、含氟废气处理流程	90
三、吸收设备	92
四、处理效果和经济指标	93
第四节 氟盐加工	94
一、氟硅酸钠	94

IV

二、氟化钠·····	96
三、冰晶石·····	98

第二篇 磷肥的肥效和施用技术 ····· 103

第一章 施用磷肥与土壤和作物的关系·····	106
第一节 磷对作物的作用·····	106
第二节 施用磷肥与土壤的关系·····	108
一、磷在土壤中的转化·····	108
二、磷肥在不同土壤中的肥效·····	112
第三节 施用磷肥与作物的关系·····	115
一、作物吸收磷酸盐的机制·····	115
二、“以磷增氮”在合理施用磷肥中的重要作用·····	116
三、磷肥对作物的“后效”问题·····	118
四、不同作物和不同轮作栽培条件下磷肥效果问题·····	119
第二章 磷肥的施用技术·····	122
第一节 氮磷配合的重要作用·····	122
第二节 磷肥的施用方法·····	125
第三节 不同轮作中磷肥的分配和施用·····	127
第三章 磷矿粉肥·····	129
第一节 磷矿粉肥施用概况·····	129
第二节 磷矿粉肥的性质及肥效·····	130
第三节 磷矿粉肥施用和土壤、作物的关系·····	133
一、磷矿粉肥施用和土壤性质的关系·····	133
二、磷矿粉肥施用和作物特性的关系·····	135
第四节 磷矿粉肥的施用方法和磷矿粉肥的后效·····	137
一、磷矿粉肥的施用方法·····	137
二、磷矿粉肥的后效·····	138
第五节 提高磷矿粉肥肥效的几种方法·····	140
一、磷矿粉肥和有机肥堆沤·····	140
二、磷矿粉肥与生理酸性或化学氮肥配合施用·····	142

三、磷矿粉肥与少量过磷酸钙配合施用·····	143
四、部份酸化——半过磷酸钙的施用·····	145
五、在绿肥-水稻轮作时磷矿粉肥的有效施用·····	147
第六节 腐植酸磷的施用方法·····	150
第四章 其他磷肥的施用方法·····	152
第一节 过磷酸钙的施用方法·····	152
第二节 钙镁磷肥的施用方法·····	154
第三节 沉淀磷酸钙的施用方法·····	157
附 录 土壤和作物营养诊断的化学速测方法·····	159

第一篇 磷肥的加工

第一章 原料（磷矿）

第一节 磷矿的种类

在自然界中含磷酸盐的矿物种类很多，但最常见的在磷肥工业中有使用价值的是含钙的磷酸盐矿物。对此一般都统称磷矿。磷矿石按矿物成分来分类，以磷灰石及磷块岩两种为主。

一、磷灰石

磷灰石是一种晶质磷矿，多产于火成岩中，与霞石、霓辉石、铁矿、钛磁铁矿等伴生或共生。磷灰石通常以 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 表示。它结晶完整，晶体为六方柱形，颗粒一般较粗大，易于选矿。磷灰石外观颜色各异，多以浅绿色为主，但也有淡红色、或几乎无色的。条痕为白色。有玻璃光泽，断口呈油脂光泽。外形有柱状和板状，但也有粒状或块状。比重为3.18~3.41，硬度为5。用小刀可以刻动，不溶于水，当摩擦时有皮毛烧焦的臭味。

磷灰石在地壳中分布较广，几乎所有岩石中都有存在，但多数结晶细小，含量不高，工业价值小，只有含量高或含量虽低但易于选矿的才形成有工业价值的磷灰石矿床。

二、磷块岩

磷块岩是由具有高度分散的、结晶极为细小的氟磷灰石

所构成。在多数的磷块岩中都含有石英、海绿石、白云石、方解石等杂质矿物。这种磷矿多产于沉积岩中，常与石灰岩、砂岩、页岩等生在一起。磷块岩中的含磷矿物颗粒都很细小，多数较难选矿，故称之为胶磷矿。磷块岩的外观为黄色、白色、褐色和灰色等。比重为2.8~3.0。硬度为2~4，矿石呈鱼卵状和结核状。磷块岩矿床根据其地质形成的条件大致可分为三种。

1. 结核状磷块岩 它是一种有着不同富集程度的磷块岩结核的岩石。其围岩为砂、粘土、白垩、石灰岩、含磷砾岩等。其结核的形状不规则，以0.5~3.5厘米的范围为多数，最大的为5~10厘米。此结核是由被含磷物质胶结成团块的石英、粘土矿物、海绿石等矿物所组成。含磷矿物为呈球粒状或致密状的胶磷矿。此类磷矿通常含 P_2O_5 为12~28%，分布较广、构造简单、易于开采。

2. 粒状和介壳状磷块岩 粒状磷块岩是一种含各种不同大小的呈简单眼球状磷块岩颗粒的岩石，而这些颗粒被粘土质、铁质或碳酸盐的胶结物所胶结。磷块岩的颗粒呈各种颜色，如暗色—紫色。随着胶结物数量和性质的不同，岩石可以是含磷砂岩或磷酸盐化灰岩。矿层的厚度一般由几十厘米到一至二米不等。

介壳状磷块岩为包围着磷酸盐化介壳的砂岩——粉砂岩层。介壳主要是呈碎屑出现。完整的介壳的大小直径一般不超过10毫米，颜色有黑色、紫色及各种灰色一直到几乎白色的。矿层厚度为0.5~4米。

3. 层状磷块岩 一种呈厚层致密状产出的含磷岩石，在岩石中的磷矿物与其他杂质矿物用肉眼难分别，岩石已全部磷酸盐化。通常是由一些极小的鱼卵石或微小的(0.01~

0.1毫米)纯磷酸盐物质颗粒所组成。这些鱼卵石和颗粒是被磷酸盐与碳酸盐、磷酸盐与硅酸盐物质所胶结。矿层厚度由几十厘米到十至十五米不等。矿石含 P_2O_5 在22~36%。此类磷矿中同时含有钒、铀或其他稀有元素。矿床储量大,矿石质量高。一般可不经选矿直接利用。是具有巨大的工业意义的磷矿。

磷矿除磷灰石、磷块岩外还有鸟粪磷矿,它是由一些近代的生物尸体、粪便在大洋的珊瑚岛或海洋岸边的洞穴中堆积而成。一般含 P_2O_5 为10~30%,并都含有少量的氮和钾,可直接施于田间,是一种天然的含N- P_2O_5 - K_2O 的化学肥料。

第二节 我国磷矿资源

我国磷矿根据解放后的大量普查和勘探,几乎全国各地都有发现,且分布较广。

一、磷灰石矿床

这种磷矿多与磁铁矿、钒钛磁铁矿等共生,且含有一定量的稀有金属及稀土元素。磷矿的含磷较低,一般含 P_2O_5 1~5%。矿点较多。矿石储量有大有小,总的储量很大,这些磷矿有的可以直接生产磷矿粉肥,肥效很好。同时一般也都比较容易选矿且便于综合利用,是有较大前途的。如辽宁省建平磷铁矿、山东莱芜磷矿以浮选法获得的磷精矿为原料做过磷酸钙,经过不断地改进工艺加工过程,不仅可使磷精矿成本逐渐下降,且可回收一定数量的金属矿石,为其他工业增加矿源。

我国北方各地,此类磷灰石矿点较多,又便于选矿,很适于就地开发就地使用。这样不仅可满足当地农业用肥,同时还促进了当地其他工业的发展。在有这种磷矿的地区及储

量大的矿山上可根据当地的情况先小量开采，然后根据地质工作的加深和国家的各种需要逐渐发展为大型的矿场也是可能的。这样从整个国家资源来说可以做到物尽其用，合理利用和合理布局。

二、磷块岩矿床

属于磷块岩类型的磷矿，在我国多分布在西南、中南等广大地区。这种磷矿一般储量大、品位较高， P_2O_5 含量可达25~30%，最好的如开阳磷矿等含 P_2O_5 高达30%以上。矿石中所含杂质矿物多数为白云石、方解石、铁铝盐等。这些较高品位磷矿石现多供酸法加工为磷肥的原料，而中低品位的磷矿现多作为生产钙镁磷肥、磷矿粉肥等的原料。

三、鸟粪磷矿及洞穴型磷矿

鸟粪磷矿在我国有一些贮藏，主要产地是我国的南海诸岛（如西沙群岛、南沙群岛等）。这种磷矿可以直接作为肥料施用。

洞穴型磷矿是无产阶级文化大革命中南、华东等地贫下中农在一些山洞中发现的，这种磷矿是属于磷块岩的一种，可以直接作肥料施用。但储量小、矿点多，很适于公社、大队开采使用。

第三节 磷矿的选矿

我国幅员广大，磷矿资源丰富。特别是中低品位的磷矿较多。从整个国民经济的发展和需要来说，应以能大量地为我国广大农业地区提供优质化肥为好。因此为配合普及大寨县的群众运动，除利用当地资源因地制宜的多办些磷矿粉肥、钙镁磷肥外，还必须对易选磷矿或综合利用性强的磷矿多做选矿工作，为高效高浓度化肥的生产提供原料。用精矿

生产化学肥料可简化生产工艺稳定生产操作，降低原材料的消耗，较易得到成本低的化肥。

在生产化学肥料时，一般都不希望有过多杂质存在，特别是铁、铝、钙、镁、硅、硫等杂质更不希望过多的存在。其原因如下：

铁、铝：一般以氧化铁、氧化铝 (Fe_2O_3 、 Al_2O_3) 表示。它们对任何一种磷肥来说都不是有益的组份。尤其在酸法加工时最为突出，易形成不能被植物吸收的磷酸铁铝盐。这样不仅要多耗酸，同时也等于损失了磷，且易给加工带来困难。如过磷酸钙会使酸耗大、物理性差（粘湿）、有效磷易退化为无效等。

镁：一般以氧化镁 (MgO) 表示。在钙镁磷肥的生产中它是有益的组份，但在生产酸法磷肥时会给生产带来较多的困难。特别是生产磷酸-磷铵时则更为突出，它不仅会使磷酸生产时硫酸耗量大，且磷石膏结晶不易长好，形成细泥结晶，很难过滤分离，严重时则无法生产。

钙：一般用氧化钙 (CaO) 表示。磷矿中的钙除磷灰石外多指碳酸钙之类而言，它主要造成在酸法加工时会多用酸。如过磷酸钙会增加酸耗定额、降低产品质量和生产强度，由于有大量的硫酸钙存在于肥料中，故会增加运输量。

硅：一般以二氧化硅 (SiO_2) 表示。在生产过磷酸钙时会降低生产强度、增大运输量，如有可溶性硅存在将会增加磷酸的粘度；在生产硝酸磷肥时，由于硅渣的存在将给分离硝酸钙盐增加困难。故硅酸盐的存在也是对化肥生产不利的。

硫：一般以二氧化硫 (SO_2) 或三氧化硫 (SO_3) 表示。在硝酸分解磷矿时，它会使硝酸还原为氧化氮而增加酸耗。

基于上述原因，在生产化学肥料时，以采用精选磷矿或富矿为最好。

矿山开采出的磷矿石，或多或少都会含有一定量的杂质。这些杂质的来源，一是磷矿层的上下岩石层（即顶板、底板）。在剥离时不可能清理得很清洁，特别是井下开采更难办到。因此在开采过程中是难免混合一些矸石的。另外一种来源是与磷矿石共生或伴生的杂质，这样磷矿中的杂质含量就会增高。为使磷矿石能适应磷肥生产的要求，除磷矿粉肥、钙镁磷肥外，多以把磷矿精选来生产磷肥为宜。磷矿的选矿，就是在磷肥生产之前，先把原矿经一定的加工过程把杂质自磷矿中分离出去。根据我国磷矿资源的特点现在一些中小磷矿山的选矿多采用浮选法，也有的采用焙烧消化法进行选矿。

浮选法：是当有浮选药剂存在时，利用水对各种不同种类的矿物有不同湿润程度的特性来进行选矿的。经磨细了的磷矿石颗粒，当与浮选药剂相接触时，在不断搅拌的情况下，可在矿粒表面形成一层薄膜，而不再被水所润湿，这些不能被润湿的磷矿颗粒，借助于通入空气所形成的小气泡的上升作用力而浮向液面，经刮泡器刮出（磷精矿）；其他杂质颗粒由于抑制剂的作用却不能被浮选药剂包一层膜，极易被水润湿透而沉于底部。

磷矿在浮选前首先要把矿石磨细。而所要求的浮选矿石粒度一般要根据磷灰石在原矿中的粒子的大小来定。磨的太粗了杂质与磷灰石粒子分不开，则无法选矿；磨的太细，除了增加电耗外且易形成矿泥致使磷灰石矿物与杂质矿分选不出来。

在浮选时，矿浆的浓度也很重要。一般矿浆浓度高时磷

精矿的收率高，但品位低；当矿浆浓度低时，精矿品位高但磷的收率低。究竟多大浓度适宜，一般比重大的磷矿可采用较浓的矿浆浓度，对于比重较小的磷矿多采用稀浓度的矿浆。在一些中小磷矿浮选时，一般磷矿的粗选（初选）或扫选时，多采用较浓的矿浆。这时可以尽量提高磷矿的收率并可减少药剂的用量。只有在精选时才采用较稀的矿浆浓度以提高精矿的品位。

在浮选时也要控制矿浆的温度。这主要是确保所加入的药剂能够比较充分地分散，增加对矿石颗粒的活化程度。在中小磷矿的选矿时一般控制温度在 20°C 以上。特别是在冬天在北方各地如不加强保温或加热，在浮选时则会大大增加浮选药剂的用量，同时也会引起磷精矿质量的下降。

在磷矿浮选时，所采用的药剂种类较多但不外乎如下几种：

调整剂（也叫pH剂），其作用主要是能控制在浮选时矿浆的pH值即酸碱度。在磷矿的浮选时一般控制在弱碱性为适宜，但药剂的用量究竟要多少则要根据磷矿石的性质而定，常用的调整剂为碳酸钠（也叫碱面）。

抑制剂：有在浮选时能抑制杂质的作用。在磷矿浮选时如抑制硅酸盐矿物多用水玻璃。抑制碳酸盐的可用S-808药剂或用木质素。

捕收剂：能把我们所需要的矿物组份的粒子捕集到一起。在磷矿的浮选时我们用的最普遍的是氧化石蜡皂。

起泡剂：能在当空气在矿浆中分散成小气泡的过程中，在气泡表层包一层药剂，以利于有用矿物浮起。现在在磷矿的浮选过程中一般捕收剂同时也具有起泡剂的作用。

磷矿的精选采用浮选法已有多年的历史。最近几年我国