

磷肥制法的研究

M.E.波津 B.A.科别列夫 著

化学工业出版社

磷肥制法的研究

M.E.波津 Б.А.科別列夫. 著

化工部南京化工设计研究院 译

化学工业出版社

本书阐述了生产普通磷肥和高浓度磷肥，以及复合肥料之改进方法的理论基础和工艺原理：(1)无化成室法从卡拉-塔乌磷块岩制造磷肥；(2)循环法处理磷酸盐(其中包括磷酸或硝酸的循环)；(3)用硝酸代替部分硫酸制造普通过磷酸钙；(4)用低于化学计算用量的硝酸并在硫酸盐参与下分解磷酸盐制造水溶性氮磷钾肥料。

本书可供从事磷肥厂和磷肥设计研究单位的工程技术人员参考，亦可供高等学校无机物工艺学专业的师生查阅。

М. Е. Лоскин, Б. А. Копылов

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ
УДОБРЕНИЙ ГОСХИМИЗД (Ленинград, 1962)

磷肥制法的研究

化工部南京化工设计研究院 译

化学工业出版社出版 (北京安定门外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可出字第 120 号

第一二零一工厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店经售

开本: 850 × 1168 毫米 $1/32$ 1966年3月北京第1版

印张: 6 $7/8$ 1966年3月北京第1版第1次印刷

字数: 164,000 印数: 1—2,461

定价: (科六) 1.10 元 书号: 15063 · 1073

序 言

本书阐述列宁格勒苏维埃工学院无机物工艺教研室在1956--1961年进行的关于制定磷肥生产新方法的某些研究的成果。在1952—1955年間該室在这方面研究(見 Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. XXXVI, Госхимиздат, 1956)的主要目的是从理論上探討硫酸分解磷酸盐的工业过程,以闡明实行該过程的最佳物理化学条件。此后,該室从理論方面研究了用酸处理磷酸盐时系統中的介穩溶解度、反应生成物从过饱和溶液中結晶的速度,以及在不稠化料浆中磷酸盐的分解速度和机理等。这些研究成果部分发表在1959—1961年的苏联应用化学杂志(Ж. П. Х)上;在本书第一章中概括地作了闡述。书中还詳細地介紹了該室所研究的各个生产阶段酸分解磷酸盐之分解率的快速測定法。所述的容量測定法可以有效地用在研究工作中,并可供工厂實驗室快速檢驗过磷酸鈣生产。

本书发表的其余研究成果是关于研制磷肥生产的改进方法。据初步鉴定,研究提出的改进方法比現有的方法更为經濟。无化成室加工卡拉-塔烏磷块岩的方法主要是在不稠化料浆中分解磷块岩,省去了在倉庫內最終熟化产品的阶段,因此可以在很短的时间(1.5—2小时)內制得普通过磷酸鈣。此时,磷块岩的分解率为97—98%,制得的产品呈顆粒状;其中有效 P_2O_5 含量比全苏标准規定的高1—2%。

本书还阐述了用普通过磷酸鈣制造高濃度磷肥及飼料脱氟磷酸盐的某些研究成果。上述資料証明,經過长时间(60—80昼夜)熟化的普通过磷酸鈣的水萃取液,含氟化合物很少,因此可以直接加入牲畜的飼料中。这样,可以免去在工厂将过磷酸鈣加工成飼料的过程。

本书着重闡述用循环法制造高濃度磷肥和复合肥料的研究成

果，这种方法可在很短的时间內使原料差不多完全得到利用。

循环法加工磷酸盐时可用过量硝酸分解磷酸盐，然后过量硝酸再返回系統中。过量硝酸由液相蒸餾为气相，冷却后重新用于过程中。

研究利用循环硝酸分解磷酸盐，有利于硝酸磷肥的生产，及以其为基础生产氮磷鉀肥料、重过磷酸鈣及沉淀磷酸鈣。蒸濃天然磷酸盐的硝酸萃取液和部分再生所消耗的硝酸可以制得优质氮磷鉀肥料。这是一种大品种肥料，因为其中所含的 P_2O_5 完全是水溶性的，而氮是能使土壤碱化的硝酸鈣态氮。

使用硝酸不仅在循环法中，而且在普通过磷酸鈣过程中亦很有效。例如在生产普通过磷酸鈣时，用硝酸(5% 以下)代替部分硫酸，可提高磷灰石的分解速度和改善产品的质量。产品的游离酸含量，比不用硝酸制得的过磷酸鈣低，而水溶性 P_2O_5 含量較高，且除磷外，还含有少量的氮。

最后一章研究在有硫酸盐参与下，用不足量硝酸分解磷酸盐制取水溶性氮磷鉀肥料的条件。研究結果表明，在硝酸用量比現有方法大为减少的条件下，可以制得质量較好的复合肥料。用这种方法能够制得所含 P_2O_5 完全为水溶性的氮磷鉀肥料。

书中列出的数据表明，所研究的某些过程比目前使用的酸处理磷酸盐的方法具有不容置疑的优点。书中介紹的研究成果已部分在模型实验条件下做过試驗或正在試驗。

书中介紹的各项研究是列宁格勒苏維埃工学院的无机物工艺教研室全体人員完成的，他們将积累的实验資料經過系統整理和总结而交出付印。

目 录

序 言

第一章 用酸处理磷酸盐的某些理论问题	1
关于硫酸和磷酸分解磷酸盐的速度和机理	1
用酸处理磷酸盐形成的系统中的介稳溶解度和 结晶速度	13
关于在不稠化料浆中分解磷酸盐的速度和机理	34
磷酸盐分解率的快速测定法	46
第二章 无化成室法用卡拉-塔乌磷块岩由不稠化 料浆制造磷肥	65
第三章 由普通过磷酸钙制造高浓度肥料	76
用水浸取过磷酸钙	77
磷灰石-硬石膏混合物的重力分离	83
第四章 过磷酸钙脱氟及用来制造饲料磷酸盐	88
第五章 磷酸循环法制造重过磷酸钙	104
过程概述	104
工艺过程的原理	104
磷酸循环法制造重过磷酸钙流程	107
磷酸二氢钙与硫酸在磷酸介质中的相互作用	108
第六章 硝酸循环法分解磷酸盐制造复合肥料	116
用蒸馏部分硝酸的循环法制造复合肥料	117
蒸馏硝酸萃取液和再生部分硝酸制造硝酸磷肥	123
由硝酸萃取液蒸馏出部分硝酸制得的硝酸磷肥和 氮磷钾肥料的物理性能	134
蒸馏硝酸萃取液过程中制得的溶液和悬浮液上面 之 H_2O 与 HNO_3 的蒸气压力	147
制造氮磷钾肥料的原则流程	160

IV

第七章	用硝酸循环法制造高浓度磷肥(重过磷酸钙和沉淀磷酸钙)和普通过磷酸钙.....	165
	关于制取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 H_3PO_4 具有为生产磷酸二氢钙和磷酸氢钙所需比例的溶液	167
	硝酸萃取液中添加返料和干燥制造重过磷酸钙	173
	用硝酸循环法制造磷酸氢钙(沉淀磷酸钙)	180
第八章	以硝酸代替部分硫酸制造普通过磷酸钙	186
第九章	在有硫酸盐时,用低于化学计算用量的硝酸分解磷酸盐制造水溶性氮磷钾肥	196
	在分解磷酸盐时减少稀硝酸消耗的可能性	197
	固体水溶性氮磷钾肥的制造	202

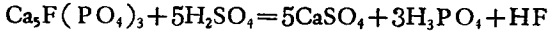
第一章

用酸处理磷酸盐的某些理論問題

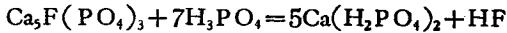
关于硫酸和磷酸分解磷酸盐的速度和机理

用硫酸或磷酸分解磷酸盐是复杂的化学溶解过程，即在結晶出反应副产品硫酸鈣或主产品磷酸二氢鈣或磷酸氢鈣的同时，发生矿物晶格不可逆解体的过程。

在普通通过磷酸鈣的生产中，磷酸盐首先与硫酸反应，并析出硫酸鈣固相：



这项反应也是硫酸萃取磷酸盐制磷酸的主要反应。在普通通过磷酸鈣生产中或萃取时所生成的磷酸（若使用此种磷酸制造重过磷酸鈣）再与磷酸盐按下式进行反应：



根据現有 $\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系統^(1,2) 和 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系統⁽³⁻⁹⁾ 的平衡数据，可以判断生成物的特性，并可透彻說明結晶物质的得率^(10,11) 与相互作用物料的濃度和温度之关系。但是，为了选择实现过程的最佳条件和研制酸分解磷酸盐的合理方法，还必须了解磷酸盐溶解速度和固相生成物結晶速度的規律。

用硫酸或磷酸分解磷酸盐的特点是：(1) 采用的酸的活性大（分解过程在高濃差电势下进行）；(2) 固相生成物的溶解度小；(3) 液相体积不大。采用濃度 65—70% 的硫酸，或含 45—55% P_2O_5 的磷酸溶解磷酸盐具有較大的推动力，后者取决于酸的活性或溶液中与磷酸盐表面上氢离子的濃度差。但是，濃酸的粘度較高，会使氢离子往反应表面的扩散及反应物从固相表面往溶液中的扩散减慢。

在生产普通过磷酸钙和重过磷酸钙时，原始固液相的重量比非常小，約 1:1。因此，在磷酸盐与酸反应开始时，液相就很快被硫酸钙或磷酸二氢钙过饱和，硫酸钙和磷酸二氢钙早在磷酸盐溶解过程结束之前，就开始结晶。根据液相被结晶物质过饱和的程度及结晶物质的性质的不同，生成物将在未反应的磷酸盐微粒上聚积成严紧而密实的层或不均匀的多孔层(表层)。结果增加了酸往磷酸盐表面扩散的阻力，从而使反应显著减慢。

可见，用硫酸或磷酸分解磷酸盐的速度主要取决于结晶反应产物的表层结构及其形成条件。因而，研究磷酸盐与硫酸或磷酸相互作用时反应物的结晶过程乃是查明该过程的机理及动力学的必要条件。

下面扼要地叙述一下我们所研究的关于酸浓度、温度及固液比对磷酸盐分解速度的影响，以及磷酸盐与硫酸和磷酸相互作用的机理的一些结果。用不同成分的磷酸盐(表 1)进行了试验。

磷酸盐成分(%)

表 1

磷酸盐	P ₂ O ₅	CaO	R ₂ O ₃	MgO	CO ₂	F	不溶于酸的杂质
磷灰石精矿·····	39.41	51.8	0.55	0.12	—	3.2	0.15
波多耳斯克磷块岩·····	32.80	49.6	2.58	—	5.67	0.59	3.74
卡拉-塔烏磷块岩·····	26.7	42.7	2.2	3.1	7.8	2.4	12.1

酸浓度和数量的影响

磷酸盐的分解速度取决于原始酸浓度，以及酸和磷酸盐之间的比例的复杂关系⁽¹²⁾。当使用浓度为 30—40% 的硫酸时，无论固液比是多少，硫酸分解磷酸盐的速度都很快。在这种条件下，波多耳斯克磷块岩的分解实际上在 15 分钟内即告完成(分解率为 95—100%)。但当酸浓度增加到 50% 左右时，酸量或固液比便将开始影响过程的速度。例如，当固:液=1:10 时，在 15 分钟内分解率达到 92.6%，而过程在 1 小时内完成。磷块岩的分解随着浓度 50% 的硫酸用量的减少而减慢。在浓度为 60%，当酸用量

較多，即固：液=1:10时，发现磷块岩的分解率最低。

在不同酸濃度下，存在的磷酸盐最低分解速度視固液比而异。例如，固：液=1:10时，用70%的酸在15—60分钟內磷酸盐的分解率比用60%的酸时高，但比用50%的酸时低。当固：液=1:6时，在相同時間內，使用50%的酸之分解率比使用60%的酸低，但比使用70%的酸高（这是在15至210分钟的很长一段过程中的真实情形）。随着酸量继续减少，例如固：液=1:3时，酸濃度越高（ H_2SO_4 从30至70%），分解率就越低。

在过磷酸钙生产中，当液相量很少时，磷灰石的分解率与酸用量之間亦发生类似的变化。采用55%和68%的硫酸时，分解率在前7分钟內随酸用量的增加而增加⁽¹³⁾。反之如果采用60%、62%和65%濃度的硫酸（在混合过程中），則磷灰石的分解率将随着酸用量的增加而降低。总之，采用55%的酸时，磷灰石在其与酸混合过程中的分解率随酸用量的增加而提高，采用60%和62%的酸时随酸用量的增加而降低，用65%的酸时实际上不变，但采用68%的酸时又将增高。

用磷酸分解磷灰石，随着 P_2O_5 濃度从13.6增加到53.6%而加速，但使用更濃的磷酸时則减慢⁽¹⁴⁾。增加磷酸的用量对磷灰石的分解速度有着不同的影响。如果用大量的即使含20% P_2O_5 的酸（固：液=1:20—30），磷灰石在一个半小时内于温度80°C下的分解率为91%⁽¹¹⁾。当酸的用量为化学計算量的50%和75%时，分解过程实际上40—50分钟后就停止了⁽¹⁴⁾。

从上述数据得出結論，酸濃度和数量对分解速度有不同的影响。显然，这是由于下列两种因素对磷酸盐分解过程的速度存在相反的影响（在一定的条件下）所致：酸的活性和溶液被硫酸钙或磷酸二氢钙結晶固相过飽和的过飽和度。

磷酸盐在硫酸和磷酸中溶解的等时綫

等时綫法可以确定濃度范围和固液比值，在該情况下酸的活性或过飽和度对过程速度的影响。图1表示在不同固液比时，磷

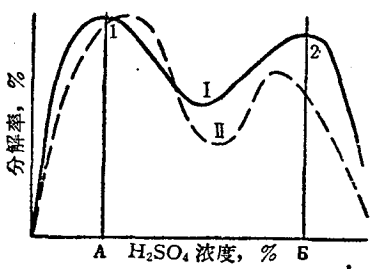


图 1 在不同的固液比时，磷块岩的分解率与原始硫酸浓度之关系的全图

I—固':液'; II—固":液"
(固':液' < 固":液")

块岩的分解率与硫酸浓度的一般关系⁽¹⁵⁾。随着稀溶液浓度的增加(从 0% H₂SO₄ 开始)和高浓度溶液浓度的下降(从 100% H₂SO₄ 开始)，其活性增高。从酸的某些浓度(低的和高的)开始，系统被硫酸钙的过饱和度增加，而磷块岩的分解率降低。因此，分解率与浓度关系的整个曲线应有两个最大值和一个最小值。固液比越小，即

酸量越大，曲线上的最大值就离得越远(曲线 I 和 II)。曲线上的点 1 和点 2 相当于能保证磷酸盐具有最高分解率的佳酸浓度 A 和 B。在点 1 的右面和点 2 的左面分解率比在这两点上小，即在硫酸的浓度比 A 大而比 B 小时发现磷酸盐分解速度值最小。当固液比很小时，最大值实际上与曲线上的极边点(几乎在纵座标上)相吻合。这时发现仅有 1 个最小值。

试验数据完全证实了这种情形。从图 2 可以看出，当固:液 = 1:10 时，磷块岩在 15 分钟内的分解率随着硫酸浓度从 30% 增加到 60% 而下降，并随着浓度从 60% 增加到 70% 而提高。在这种情况下，曲线的特性与布鲁茨库斯(Бруцкус)和切别列维茨基(Чепелевецкий)⁽¹⁶⁾在固液的比值很小(等于 1:30)时所得的曲线特性相似。在同样条件下，当搅拌不充分时，曾实验得出最大值在曲线左部，其浓度相当于 5—10% H₂SO₄⁽¹⁷⁾。在固:液 = 1:6 时(图 3)，磷块岩在 15 分钟内的分解率随着硫酸浓度从 30% 增加到 47% 而下降，但当浓度从 47% 增加到 60% 时，分解率又提高了，而酸浓度继续从 60% 增加到 70% 时又重新下降。对于固:液 = 1:4 和 1:3，当原始酸浓度逐步增加时，亦同样观察到磷块岩分解率有先下降、然后增高和再下降的现象，这点很容易用上述情形说明。

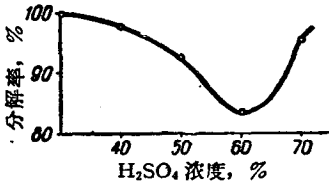


图2 固:液=1:10时磷块岩在15分钟内的分解率与原始硫酸浓度的关系

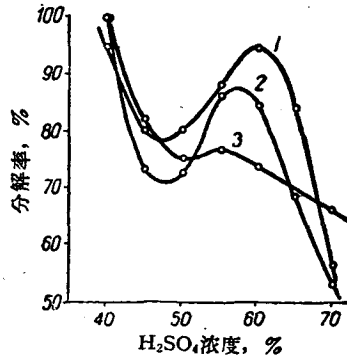


图3 对于不同的固液比,磷块岩在15分钟内的分解率与硫酸浓度的关系
1—1:6; 2—1:4; 3—1:3

当料浆中的液相急剧减少时,例如在过磷酸钙生产中,亦发现这种规律。同时还确定,无论在反应物相互作用的时间短(即在酸和磷酸盐的混合过程中),或在过程的时间很长时(产品在化成室化成及在存放中熟化时),均在一定的酸浓度范围内,具有与磷酸盐最大分解速度相应的最佳酸浓度。

图4表示磷灰石与为化学计算量110%的硫酸混合过程中,其分解率与酸浓度的关系。可以看出,在所研究的浓度范围内,磷灰石的最大分解率与58%的硫酸浓度相对应。随着酸用量的增加和混合时间的缩短,相当于最大分解率的酸浓度向高浓度——60—62% H_2SO_4 方向移动(图5)。

所得数据证明,在最佳的酸浓度下,建立了过程的推动力——酸的活性与酸向磷酸盐表面扩散的阻力之间的最佳关系。此时,析出的硫酸钙晶体的形态不会造成很大的扩散阻力(晶体粒度过大或不在磷酸盐颗粒的表面上结晶)。磷灰石用65%或更高浓度的硫酸分解,最初的分解速度很快。但这将使液相迅速被硫酸钙过饱和,而析出细粉状硫酸钙并形成扩散阻力大的表层。随着反应的进行,阻力增加,而过程的推动力降低,从而使过程很快

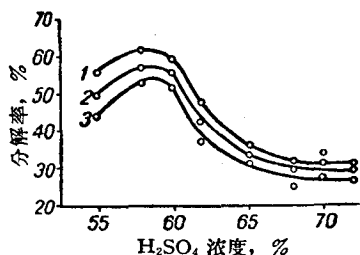


图4 硫酸用量为化学计算量110%时,磷灰石的分解率与酸浓度之关系

分解时间(分钟):

1—7; 2—6; 3—5

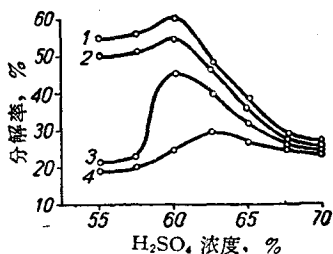


图5 硫酸用量为化学计算量120%时,磷灰石的分解率与酸浓度之关系

分解时间(分钟):

1—7; 2—5; 3—3.5; 4—2

衰减。

为了保証过程正常进行和制得物理性质良好的过磷酸鈣,必須降低过程初阶段所形成的阻力。为此,必須在連續混合反应物时,用反应料浆稀釋新加部分的酸。这样便为以最大速度进行反应过程創造了良好的条件。

从图6可以看出,用浓度68%的硫酸分解磷灰石时,連續混合反应物时的分解速度比間歇混合时快得多。因此制得具有反应和凝固性质良好的料浆,此料浆在化成室内能正常地化成。

磷灰石在化成室化成和在貯存时熟化等过程中的最終分解速

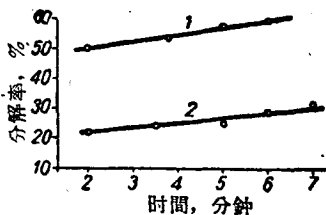


图6 用68%硫酸分解磷灰石的分解率

1—連續混合(混化工厂的生产数据); 2—間歇混合(实验室的数据)

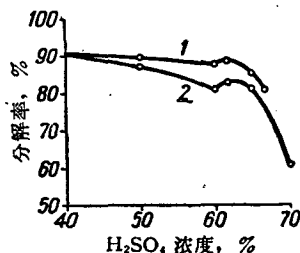


图7 用两次(曲线1)和一次(曲线2)混合反应物制取过磷酸鈣时,磷灰石分解率的变化与硫酸浓度之关系

度亦取决于所用酸的濃度，而在酸濃度为 60% 至 70% 时分解值最高⁽¹⁸⁾。

从图 7 可以看出，在連續混合反应物(磷灰石与稀酸和濃酸两次混合)的条件下，磷灰石在过磷酸鈣化成过程中的分解率显然比間歇混合(一次混合)大。在試驗室条件下，磷灰石精矿与硫酸連續混合的效果在酸濃度为 61.7—62% 范围内最佳。在上述条件下制造过磷酸鈣时，如酸用量为化学計算量的 110%，3 昼夜后，磷灰石的分解率可达到 93—93.5%。这种过磷酸鈣不必再放置就可送去造粒。可以指出，在最佳的酸濃度下，佛罗里达磷块岩⁽¹⁹⁾和卡拉-塔烏磷块岩⁽²⁰⁾在化成室产品中的分解率最高。

图 8 表示当温度为 20°C 和固:液 = 1:2 至 1:6 时，磷灰石的分解率与原始磷酸濃度之关系的两小时等温-等时綫(曲綫 1)。酸濃度約 54% P_2O_5 ⁽¹⁴⁾ 时分解率最高。曲綫 2 表示温度 40°C 和固:液 = 1:30⁽²¹⁾ 时磷灰石在一水合磷酸二氢鈣饱和溶液中的溶解，并且表明在 48% P_2O_5 时具有最大值。

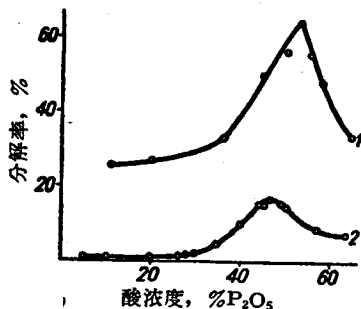


图 8 磷灰石用磷酸分解的等温-等时綫(两小时)

可見，磷灰石在磷酸二氢鈣饱和溶液中的分解率，于最初固:液 = 1:30 时，要比在磷酸中于固:液 = 1:2—6 时的分解率小得多。从磷酸二氢鈣的結晶因素来看，固液比的最初值对磷酸分解磷灰石的速度具有非常重要的影响。

过磷酸鈣生产中硫酸鈣的結晶

上面已經指出，磷酸盐同硫酸相互作用的速度与溶液被硫酸鈣的过饱和度，以及与反应微粒表面上被离析出的晶体所形成之表层性质的关系。关于磷灰石和各种不同濃度之硫酸相互作用过

程中，所形成的晶体的結晶机理和粒度組成的研究数据，很有价值⁽²²⁾。

根据以半連續法用磷灰石精矿和濃度 67—68% 的硫酸制得的工业过磷酸鈣成分的初步研究确定，生成物甚至經過 30 天化成后，其中絕大多数的硬石膏晶体之长度不到 10 微米，寬度不到 2 微米。同时， $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的粒度較大(平均长 20 微米，有时达 50 微米)，这証实晶体形成后的成长。显然，在这种情况下， CaSO_4 晶体的形成系取决于固相原始成形条件，而不取决于各微粒繼續成长的条件。

在比生产用酸濃度更广的酸濃度範圍內，析出的半水硫酸鈣和硬石膏的晶体在形状和大小上有所不同。例如，在磷灰石与濃度 63% 的硫酸混合后 10 分钟，由料浆中析出长 3—6 微米和寬 1—0.5 微米的細針状半水合物。使用濃度 52—56% 的硫酸时，析出长 12 至 30 微米的髮状晶体。用 50—51% 的硫酸分解磷灰石时，析出长达 70 微米和寬达 5—10 微米的良好棱柱形晶体。

存放 1 昼夜后，过磷酸鈣中析出的硬石膏晶体視所用酸的濃度的不同，分別具有下列形状和大小：采用 63% 的硫酸时为长 6—15 和寬 1—2 微米的細針状晶体，采用 55% 的酸时为大小 15—20×9—12 微米的片状晶体，而采用 50% 的酸时为大小約 15×9 和 12×12 微米的棱柱形晶体。

根据制得的硫酸鈣晶体的大小与磷灰石的分解速度相对比得出結論，在形成长約 5 微米的細針状晶体时，过程(已經过一段短時間)进行得很緩慢(接近停止)。而在形成长 10 微米以上的片状和棱柱形晶体时，磷酸盐的分解速度就比較快。

目測确定，当溶液被硫酸鈣充分过饱和时(采用高濃度酸)，所形成的小晶体包住未反应的磷灰石微粒的整个表面。在这种情况下，晶体的形状很有关系——細針状在表面上包裹得較之片状和棱柱形要更密实；大顆粒片状和棱柱形晶体在磷灰石微粒周圍覆盖得不紧密。这会使晶体之間形成沟道(孔隙)，而硫酸便沿之渗入到未分解的磷灰石表面上。

因此，磷酸盐顆粒的屏蔽效应，也就是抑制其分解的效应，也取决于所形成的硫酸鈣晶体的大小和形状。

在反应物料連續混合时，磷灰石进入預先反应的料浆中，并在磷酸参与下，与低濃度(与原始酸比較)的硫酸反应。硫酸鈣在一定濃度范围的磷酸中的溶解度比在硫酸中的要大得多。在这种条件下，溶液被硫酸鈣的过饱和度較小，并且析出的晶体粒度比磷灰石与同样濃度的酸間歇混合时形成的晶体要大几倍。这种情形已由將預先用磷酸处理过的半水硫酸鈣再結晶成硬石膏的專門試驗所証实。

但是，随着磷酸濃度的增加，硫酸鈣的溶解度急剧降低。例如，在温度 25°C 时， $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 在 80% 的磷酸中的溶解度比在 40% 的酸中的溶解度低 90%。溶液被硫酸鈣的过饱和度适当地增加，則析出晶体的粒度几乎减小 50%⁽²³⁾。显然，晶体从較濃溶液析出时的粒度减小也是由于液相粘度增加及从溶液向晶核扩散的条件恶化所致。此外，提高磷酸的濃度会使硫酸鈣生成絮状体，并加强硫酸鈣泥浆微粒在磷灰石顆粒上的沉积过程。結果在磷灰石表面上形成坚固的且渗透性小的薄膜，阻碍酸向磷灰石扩散，以致使反应急剧中止。这很容易了解，在过磷酸鈣生产中連續混合反应物时，用濃度 70% 以上的硫酸将使反应大大地减慢，并使化成室的过磷酸鈣质量变坏。如果能找到使析出的硫酸鈣晶体增大或防止晶体在磷灰石表面上沉积的方法时，則在生产过磷酸鈣中可以使用塔酸或更濃的硫酸。采用易于形成固相的或使硫酸鈣和磷灰石充以相同的电荷的附加剂，以及使用电流时就能达到这种目的。例如，在磷灰石中附加 1% 以下的硫酸鉀便会使过磷酸鈣的显微結構成分有所改进——硫酸鈣片状晶体的粒度增大和数量增多⁽²²⁾。根据某些数据⁽²⁴⁾来看，采用交流电能使卡拉-塔烏磷块岩在化成室中的分解率达到 90%。这样制得的酸性过磷酸鈣不必在倉庫內熟化就可以送去氨化。

关于磷酸盐与磷酸相互作用的机理

根据对磷灰石精矿与磷酸相互作用过程中反应速度的研究得出，酸浓度 53—54% P_2O_5 最为适宜，在该浓度下反应开始阶段的分解速度最高⁽¹⁴⁾。但是，随着反应的进行，酸浓度（在 30—60% P_2O_5 范围内）几乎不再影响分解速度。

温度，如同酸浓度一样，仅在过程开始时影响分解速度。虽然在较高温度下初速度很快，可是其后降低得更快。甚至在分解开始 15—20 分钟以后比在 20°C 时的还小。温度从 40°C 增加到 70°C，一般几乎不影响分解速度。在这些温度下，所有分解速度变化的曲线过一个相当时候便相互吻合了。

磷灰石精矿用磷酸分解的速度（温度 20°C 下用化学计算量的酸）与氢离子浓度的关系在整个试验期间是一条曲线。这说明，产品于化成室化成时期，用磷酸分解磷灰石的速度与系统中的氢离子浓度不呈正比关系。

从所有这些情况得出结论，磷灰石用磷酸分解，可以根据过程的速度分成两个阶段⁽²⁵⁾。第一阶段非常短，其特点是温度系数高和取决于酸浓度的分解速度高。在第二阶段，过程属于扩散性质，不论酸浓度抑或温度都很少影响分解速度。这是因为：在最初短暂的时间内，磷灰石在未被磷酸二氢钙饱和的磷酸中分解，因而不形成新的固相。在反应过程中，液相被一代磷酸钙饱和，并开始结晶；原始磷酸的浓度越高，它进行得越快。由于磷酸二氢钙结晶，在磷灰石颗粒上形成盐表层。该表层随着其形成对氢离子扩散的阻力越来越大。

第一分解阶段服从于该基本规律：即磷灰石在反应产物不结晶的条件下溶解于磷酸的过程所确定的基本规律⁽¹⁴⁾。

用图表求得的盐结晶起点与过渡到第二分解阶段之间的时间上的某些变动，显然是由于溶液被磷酸二氢钙过饱和，以及微粒上形成之表层，在开始时可能对氢离子扩散的阻力不大。

众所周知^(10, 26)，如果过程仅被形成之表层的阻力所抑制，则