

上海化工研究院磷肥室 编

磷肥工业

(修订本)



化学工业出版社

72422

1

磷 肥 工 业

(修 订 本)

上海化工研究院磷肥室编

化 学 工 业 出 版 社

本书是化学工业知识丛书中的一本，是在1965年出版的《磷肥工业》基础上修订的。此次修订中增加了近十多年来磷肥工业的一些新技术、新成果以及变废为宝化害为利开展综合利用方面的内容。书中主要介绍磷矿粉肥、湿法磷酸、过磷酸钙和重过磷酸钙、磷酸铵、硝酸磷肥、磷酸二钙及萃取磷酸、热法磷酸、钙镁磷肥等磷肥品种的生产原理、生产方法、主要设备及技术经济比较，同时还介绍了氟的回收、磷石膏的利用等。

本书可供从事磷肥工业生产、管理的领导干部及一般干部阅读，亦可供磷肥厂工人、技术人员及化工院校有关师生参考。

全书由上海化工研究院磷肥室王葆和、梁聪训、徐国治、龚镇文、陈长青、刘宝媛等同志执笔写成。

磷 肥 工 业

(修订本)

上海化工研究院磷肥室编

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

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 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7\frac{1}{4}$ 字数158千字印数1—20,250

1979年4月北京第1版1979年4月北京第1次印刷

书号15063·3071定价0.59元

目 录

结 论	1
第一章 磷矿石、磷矿粉和磷矿粉肥	11
第一节 磷矿石	11
一、磷灰石	12
二、磷块岩	12
三、磷矿石的品位及其利用	13
四、磷矿石中的杂质及其危害	14
五、磷矿石中杂质的处理及磷矿富集方法	17
第二节 磷矿粉	19
一、磷矿石的粗碎	19
二、磷矿石的中碎	20
三、磷矿石的干燥	20
四、磷矿石的细碎	21
五、磷矿粉的细度	23
第三节 磷矿粉肥	24
第二章 湿法磷酸	27
第一节 湿法磷酸的性质和用途	27
第二节 基本化学反应原理	28
第三节 生产方法	29
一、硫酸钙的二水结晶和半水结晶法	31
二、再结晶法	32
第四节 工艺流程和主要设备	35
一、反应槽	35
二、过滤机	38

第五节 工艺条件控制	42
第六节 耐腐蚀材料	43
第七节 磷酸浓缩	44
一、鼓泡浓缩法	44
二、浸没燃烧浓缩法	45
三、真空蒸发浓缩法	45
第三章 过磷酸钙和重过磷酸钙	49
第一节 过磷酸钙的性质、产品指标和肥效	50
一、过磷酸钙的性质、成份和产品指标	50
二、肥效	51
第二节 过磷酸钙生产原理	51
一、反应方程式	51
二、磷矿品位和杂质含量对过磷酸钙质量的影响	53
三、酸用量计算	54
第三节 过磷酸钙生产过程和工艺条件	55
一、酸矿混合	57
二、料浆化成	59
三、熟化	60
四、粒化干燥	60
第四节 过磷酸钙生产主要设备	61
一、矿粉计量设备	61
二、硫酸计量设备	62
三、混合器	64
四、化成室	66
第五节 重过磷酸钙生产原理	70
一、反应方程式	70
二、酸用量和分解率的计算	71
第六节 重过磷酸钙生产过程和工艺条件	72
一、酸矿混合设备	73

二、重过磷酸钙生产的工艺条件	74
第四章 磷酸铵	76
第一节 磷酸铵的一般性质和用途	76
第二节 基本化学反应	78
第三节 生产流程	79
一、返料造粒流程	80
二、液体磷酸铵流程	90
第五章 硝酸分解磷矿制氮磷复合肥料	95
第一节 硝酸分解磷矿及其基本原理	96
一、硝酸分解磷矿的工艺过程及反应机理	96
二、硝酸分解液化学加工的几种途径	99
第二节 冷冻法制氮磷复合肥料	104
一、冷冻法硝酸磷肥的发展概况	104
二、冷冻结晶	106
三、中和浓缩	114
四、造粒干燥	116
五、副产硝酸钙的加工	117
六、生产过程中的技术安全问题	120
第三节 硫酸盐法	121
一、硫酸铵法	121
二、硫酸钾法	124
第六章 盐酸分解磷矿制磷酸二钙或萃取纯磷酸	125
第一节 盐酸分解磷矿及其基本原理	125
一、盐酸分解磷矿的化学反应	125
二、盐酸分解磷矿的工艺流程	127
第二节 磷酸二钙的制造	128
一、制造磷酸二钙的化学反应	129
二、磷酸二钙的生产过程	129
第三节 盐酸分解磷矿粉制萃取纯磷酸	133

一、液-液萃取的物理化学机理简介	133
二、液-液萃取的工艺流程	134
第七章 磷与热法磷酸	138
第一节 磷的性质及用途	138
一、磷的性质	138
二、磷的用途	139
第二节 基本原理与工艺流程	140
一、电炉制磷基本原理	140
二、电炉制磷工艺流程	142
第三节 电炉结构	143
第四节 电炉制磷对原料的要求	147
一、磷矿石	147
二、硅石	147
三、焦炭	148
第五节 电炉制磷副产物的利用	148
一、炉渣的利用	148
二、炉气的利用	149
三、磷铁的利用	150
四、磷泥的利用	150
第六节 热法磷酸的性质和用途	150
一、磷酸的特性	151
二、热法磷酸的用途	153
第七节 磷酸的生产原理	154
第八节 工艺流程	156
一、水冷法流程	156
二、酸冷法流程	158
第八章 钙镁磷肥	161
第一节 钙镁磷肥的性质及肥效	162
第二节 生产钙镁磷肥用的主要原料	163

一、磷矿石·····	163
二、助熔剂·····	164
三、燃料·····	165
第三节 生产钙镁磷肥的简单原理和生产过程·····	166
第四节 生产方法和主要设备·····	170
一、高炉法·····	170
二、电炉法·····	173
三、旋风炉法·····	173
第五节 综合利用·····	175
一、镍磷铁·····	176
二、氟处理·····	176
三、炉气热利用·····	177
第九章 其他热法磷肥·····	178
第一节 脱氟磷肥·····	178
一、回转窑法烧结脱氟磷肥·····	179
二、沸腾炉烧结脱氟磷肥·····	184
三、熔融脱氟磷肥·····	186
第二节 钢渣磷肥·····	188
一、产品的组成、性质和用途·····	188
二、钢渣磷肥的简单生产原理·····	190
三、钢渣磷肥的生产方法·····	191
四、钢渣磷肥的后加工·····	194
第三节 偏磷酸盐·····	195
一、偏磷酸钙·····	195
二、偏磷酸钾·····	196
三、偏磷酸铵·····	200
第十章 磷肥生产中副产物的综合利用·····	203
第一节 氟的回收利用·····	203
一、氟的危害性·····	203

二、过磷酸钙生产中氟的吸收.....	204
三、氟硅酸钠的生产.....	208
四、氟化钠的生产.....	210
五、冰晶石和氟化铝的生产.....	211
六、钙镁磷肥生产中氟的吸收和处理.....	216
第二节 磷石膏的利用.....	218
一、磷石膏制建筑用石膏板.....	218
二、磷石膏制水泥和硫酸.....	219
三、磷石膏制硫酸铵.....	221
第三节 磷矿中放射性元素及稀土元素回收.....	223

绪 论

肥料是农业八字宪法中的一项重要内容，我国劳动人民对肥料在农业生产中的作用，有着极为深刻的认识。农谚说得好：“有收无收在于水，多收少收在于肥”；“庄稼百样巧，肥是无价宝”。从这些我们可以想见肥料对农业增产的重要作用。

肥料一般有两种来源：一是自然肥料或农家肥料；一是化学肥料。

农家肥料，即人畜粪尿、骨粉和骨灰、草木灰、绿肥和含有有机腐殖质的河泥、草炭、褐煤等。这类肥料，除了可以供给作物必需的养料外，还可使土壤疏松和团粒化，改良土壤结构，起保蓄水分，提高土壤肥力的作用。但是，这类肥料中作物营养物质的含量都不高，施用量需要很大，来源也有一定的限制，因而单靠这类肥料是不能满足农业上不断丰产的要求的。要解决这一问题，就必须补用化学肥料。与农家肥料相比，化学肥料具有如下优点：

(1) 营养成分含量高，而且可以根据土壤和作物的情况，人为地补充某种或某几种为作物所需要的营养成分；

(2) 施用方便，省工省时；

(3) 大多数化学肥料容易溶解于水中或溶解于作物分泌的根酸中，见效较快，能被作物迅速地吸收利用；

(4) 可以用人工制造，来源不受限制。

但是，化学肥料对于改良土壤结构和使土壤团粒化等作

用远不及农家肥料，因此，不能以化学肥料完全代替农家肥料，而必须配合施用，互相取长补短，更好地发挥它们对作物增产的效果。

化学肥料有氮肥、磷肥、钾肥、腐植酸类肥料、硫肥和微量元素肥料等类，它们的肥效各有其独特之处，本书不一一赘述。这里，只讲磷肥的肥效。磷素是植物原生质中的重要成分，也是构成核蛋白磷脂和植素等不可缺少的物质，在植物生命调节物如酶和激素的组成中亦含有磷素。磷素可以促使比较简单的化合物形成复杂的化合物，如植物体中糖类 and 淀粉的合成都需要有磷素参加。磷肥就是含有磷素的肥料，而磷素的浓度和纯度一般是以五氧化二磷含量来计算的。所以，我们通常用磷肥中五氧化二磷的含量作为衡量磷肥质量的标准^①。世界上许多国家计算磷肥的生产量和消费量都是用五氧化二磷来表示的。

施用磷肥可以促使作物根系发达，更好地从土壤中吸收水分和养分，从而促进作物的生长发育，提早成熟，穗粒增多，籽实饱满，大大地提高谷物、块根作物和果实的产量。此外，它还可以增强作物的抗旱性和抗寒性，提高块根作物

① 在这里，我们认为有必要引入下列概念和作一些说明：

1. 总磷（或称全磷），即总五氧化二磷——指肥料中所含的全部五氧化二磷，包括可溶性磷和不溶性磷。
2. 有效磷，即有效五氧化二磷——指肥料中可被作物吸收利用的五氧化二磷的量，也就是可溶性的五氧化二磷的量。可溶性五氧化二磷又分为两类：一类是水溶性的五氧化二磷，即肥料中可被水溶解的五氧化二磷的量。另一类是枸溶性五氧化二磷，即肥料中可被枸橼酸（柠檬酸）或枸橼酸铵（柠檬酸铵）溶液溶解的五氧化二磷的量。枸溶性五氧化二磷的肥效，因土壤性质的不同而有所不同，一般用于酸性土壤或微酸性土壤效果很好，用于中性土壤也还可以；但用于碱性土壤，肥效就不太显著，而且作物吸收也较缓慢。

有效五氧化二磷 = 水溶性五氧化二磷 + 枸溶性五氧化二磷。

中糖和淀粉的含量。

一般作物在生长过程中缺乏磷素时，其征象是：叶子卷曲，容易脱落，甚至在叶面上出现红、紫、褐色的斑点，分蘖少，开花迟，产量和质量都将受到影响，严重时甚至不能生长。

我国施用磷肥的历史虽不久，但通过不少地区在较长时期施用中所逐渐累积的经验，已经表明磷肥的肥效和增产效果是十分明显的。就以磷肥中的过磷酸钙为例，在每亩施用20~40斤的范围内，每一斤过磷酸钙可以增产谷物2~3斤、大豆1.6~2.3斤、油菜籽1.6~2.5斤、棉花0.5~1.8斤、小麦1.2~4.5斤、玉米2斤左右。随着施肥经验的不断累积，施肥技术的进一步提高，磷肥将日益在我国农业生产中发挥应有的增产效果。我国近年来在使用磷肥的过程中所创造的“以磷增氮”的经验，就是先施用磷肥以增产绿肥作物，如紫云英、苕子、苜蓿、草木樨等，然后以绿肥与棉粮作物换茬，为棉粮作物提供含有丰富的氮、磷、钾的优质有机肥料，从而大大提高稻谷和籽棉的产量。因为一般土壤均缺氮，若氮素不足则将不能充分发挥磷肥的肥效，所以以磷增氮或在施用氮肥的同时，施加足够的磷肥，就能使它们的肥效相得益彰。

世界磷肥工业的发展比氮肥工业要早一些。1840年，德国人李毕希以硫酸处理骨粉制成易溶于水的过磷酸钙磷肥。1842年，约翰·劳韦斯取得了英国政府关于用硫酸处理骨粉的专利，并建立了第一个过磷酸钙工厂。1843年在英国和法国，先后用粪化石（一种含五氧化二磷很低的磷矿）代替骨粉。不久以后，又以硫酸分解骨粉制成磷酸。1856年，德国人博芒主张用磨细的磷矿粉直接施用于土壤中；同年，李毕

希又提出以天然磷矿为原料制造过磷酸钙和磷酸。从此，天然磷矿即取代了其他含磷资源，成为制造磷肥和其他磷化合物的原料。

以天然磷矿制造过磷酸钙的技术出现不久，德国人荷耶尔曼等于1844年从托马斯碱性炼钢炉中冶炼含磷较高的生铁，发现所得炉渣虽不溶于水，但易为作物吸收，而具有肥效。于是，欧洲有不少国家大量组织了这种磷肥的生产，并且把它称之为托马斯磷肥或碱性炉渣。由于它是炼钢的副产，也有人称之为钢渣磷肥。

在过磷酸钙、钢渣磷肥出现不久后，用焦炭和砂子在高温下分解磷矿制取元素磷的技术也出现了。这一技术首先是在高炉里实现的，以后才改用电炉。随着元素磷生产的发展，用元素磷制成热法磷酸的技术也得到了工业化。

磷酸生产的大量发展和酸分解磷矿工艺技术的不断进步，不少高浓度磷肥，如重过磷酸钙、磷酸二钙、硝酸处理磷矿制成的氮磷复合肥料（硝酸磷肥）等，都相继研究成功，并投入工业生产。至二十世纪二十年代，由于合成氨工业的兴起，用氨和磷酸制造的磷酸铵类肥料也出现了，接着又成功地制成了含有氮、磷总有效成分很高的多磷酸铵等复合肥料，这类肥料不仅有效成份高而且还能用以制成含有氮磷钾三要素含量都很高的固体或液体复合肥料，其优点很多，因而赢得人们的广泛重视。

高温处理磷矿制成的磷肥，一般说来，在制造过磷酸钙肥料的技术出现后不久就出现了，但推广使用较早的仅是钢渣磷肥一种，其他如钙镁磷肥、脱氟磷肥、烧结钙钠磷肥（雷诺尼亚磷肥）和偏磷酸盐肥料，在近二、三十年才逐渐引起人们的重视。

我国的磷肥工业是在解放后才开始建立的。现在已开发了不少新的磷矿，建设了各种规模的磷肥生产工厂，磷肥科研、设计队伍已从无到有成长壮大起来。在向四个现代化的进军中，我国的磷肥工业必将获得飞跃发展。

磷肥品种繁多，大体可分为酸法和热法两大类，其中酸法磷肥因其所制产品多属水溶性速效磷肥，故在生产上所占比例较大。磷肥生产技术也在不断革新，许多新品种高浓度磷肥及复合肥料，相继出现，并迅速发展，故仅先将几种有代表性的酸法和热法磷肥及有关复合肥料中比较重要的列举如下：

酸法磷肥，一般系用硫酸、磷酸、硝酸或盐酸分解磷矿而制成的磷肥或复合肥料，其中主要的有：

1. 过磷酸钙 系由硫酸与磷矿粉作用直接制成的。其主要成份为磷酸一钙〔分子式为 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 〕及无水硫酸钙(CaSO_4)。含有效五氧化二磷一般为16~21%；但若所用磷矿品位较低则产品中有效五氧化二磷含量也将相应降低，影响肥料质量，且增加了生产成本。

2. 重过磷酸钙 系由磷酸(一般用硫酸分解磷矿制成的湿法磷酸)与磷矿粉作用制成。其主要成份为磷酸一钙。由于这种肥料内不含或含有很少的硫酸钙和其它杂质，所以它所含有效成分甚高(以有效五氧化二磷计，为45~52%)一般相当于过磷酸钙的两倍半至三倍，所以也称为双倍或三倍过磷酸钙。制造这类肥料应先制成湿法磷酸，然后再用其与磷矿作用而制得，但无论是制湿法磷酸或重过磷酸钙，均要求采用品位高杂质含量少的优质富磷矿，否则产品质量将下降，甚至不能正常生产。

3. 富过磷酸钙 系由稀磷酸和硫酸的混酸同磷矿粉作

用而制成。其主要成份亦为磷酸一钙并含有相当数量的硫酸钙。其有效成份含量介于过磷酸钙及重过磷酸钙之间。

4. 磷酸铵类肥料 系由氨中和磷酸(一般亦系用湿法磷酸)而制成的氮磷复合肥料, 用作肥料的有磷酸一铵〔磷酸二氢铵($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$)〕和磷酸二铵〔磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)〕两种, 也有制成两种磷酸铵的混合物的, 但无论哪一种磷酸铵盐, 它们都是含有较高的水溶性有效五氧化二磷(46~52%)和相当数量的氮(18~12%), 如再加入钾盐, 则可制成各种不同比例的氮、磷、钾复合肥料, 这是当前世界上正在大量发展的高效复合肥料的一个主要品种。我国目前也有相当数量的生产, 预计它也将成为我国今后发展高效复合肥料的重要品种之一。

近年来用气态氨直接中和浓度为54%以上五氧化二磷的湿法或电热法磷酸, 制成含氮磷量均高的固体或液体多磷酸铵肥料的工业正在日益发展, 一方面因其有效成份含量高, 另一方面因其含固量及腐蚀性均小, 可降低包装运输成本, 也可以制成多组分的复合肥料, 因此它正在日益广泛地发展。

5. 硝酸磷肥 系由硝酸(50%以上或更浓一些的硝酸)分解磷矿, 制成含有磷酸和硝酸钙的酸解液, 然后将此酸解液用冷却介质直接或用不锈钢盘管间壁冷却至5~10℃, 使其中的硝酸钙以四水结晶 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 形式部分或大部分结晶析出, 以调节母液中的钙磷比, 然后通入气氨以中和磷酸而获得磷酸铵、磷酸氢钙 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铵的氮磷复合肥料, 其中氮磷比 ($\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$) 一般在20:20左右。亦可以加入钾盐, 制成含有氮磷钾三种元素的复合肥料, 其副产硝酸钙可直接作氮肥施用, 亦可再用氨和二氧化碳加工

成硝酸铵制成含氮量较高的氮肥。此外对硝酸分解磷矿的酸解液亦可直接用有机溶剂提取其中的磷酸，然后再氨化中和或用其它碱性物质中和以制成纯度和浓度均较高的氮磷复合肥料或其它磷酸盐类化合物，这种方法通常称为液-液萃取法。除上述方法外尚还有硫酸铵法，混酸法（混入硫酸）及碳化法等。

6. 磷酸二钙（沉淀磷酸钙或磷酸氢钙） 采用浓度为25%左右的工业盐酸分解磷矿制得含有磷酸及氯化钙的酸解液，然后用石灰石悬浮液及石灰乳中和其中的磷酸而制成的枸溶性磷酸氢钙（ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）。其中含有效五氧化二磷为40%左右，可用作枸溶性磷肥，如其中不含或仅含微量的重金属杂质如钡、镉、砷、铅等，同时含氟量亦极微时，除了用作肥料外还可用作家畜或家禽的饲料。

盐酸分解液也可用有机溶剂提取其中的磷酸以与氯化钙分离，然后将磷酸用水反萃取出来后，再加工成高效复合肥料或较纯磷酸盐（即所谓液-液萃取法），这在条件合适的情况下在某些国家采用较广。此外我国现正研究用硫酸铵母液加至上述盐酸分解磷矿的酸解液中，以除去钙离子（ Ca^{++} ），然后再用氨中和制成含有较高水溶性五氧化二磷的磷酸铵和氯化铵的氮磷复合肥料。这一途径，在有副产硫酸铵母液的工厂而盐酸来源也较充沛的地区，也是一种解决多余的盐酸出路减少硫酸耗量以制造氮磷复合肥料的较好办法，这种方法更适合于制成液体肥料进行中小型生产。

热法磷肥，这是在摄氏一千多度的高温下加入或不加入其他配料以分解磷矿或其他含磷矿物，以使其中五氧化二磷成为枸溶性的有效成分而制成的磷肥。其主要品种有：

1. 钙镁磷肥 系使块状磷矿石与蛇纹石或橄榄石（或

其他含镁含硅矿物为白云石、滑石等矿物代替)配成一定的磷、钙、镁、硅比例的炉料在1400℃左右的高温下,在高炉或电炉中熔融,然后将熔融物用水淬骤冷,再将其烘干、磨细制成。成品中枸溶性五氧化二磷的含量一般在16~20%之间,其中,除磷是有肥效者外,还有镁、硅、钙等均是能被作物吸收的营养。

我国近年来在烧煤粉的工业旋风炉的煤粉中配入一部分磷矿粉及一些含镁矿物一并喷入旋风炉,这样可使熔融体的流动性好,而且使其骤冷后磨细可制成含有14%以上枸溶性有效五氧化二磷的钙镁磷肥。有时,除配入磷矿粉外,不再加其他配料亦可制成熔融体的脱氟磷肥。用上面这样的方法副产的磷肥消耗燃料少,而且也解决了旋风炉的排渣问题,所以又称为炉渣磷肥,这在用旋风炉为工业炉来加热蒸汽锅炉或其他设备时,均可适当考虑用此法来生产热法磷肥以增辟副产磷肥的来源。

2. 钢渣磷肥(即托马斯磷肥) 系由含磷较高的生铁在碱性炼钢炉中炼钢时的副产钢渣,在适当控制炼钢的情况下,可使生铁中的磷大量富集于钢渣中,并成为被作物吸收的有效成份,这种钢渣磷肥的主要成份是磷酸钙盐和硅酸钙盐的复盐〔如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 〕,其中所含有效五氧化二磷在12~18%之间。近年来在富氧顶吹或纯氧顶吹的碱性炼钢渣中亦有副产含五氧化二磷达25~30%的高浓度磷肥的,其中如不含某些有害的重金属时亦可用作含磷饲料。我国对这类磷肥曾在某些钢厂进行过试验和小批试生产,所得钢渣磷肥曾在国内多处农业网点进行过试用,肥效甚好,只是因受“四人帮”的干扰破坏致使这项试验中断了十年以上,今后如化工和冶金部门继续密切协作,进一步加以研究试制,