

化学肥料译丛

HUAXUE FEILIAO YICONG

第 八 輯

(磷、磷酸及磷肥專輯之一)

化学工业部图书編輯室編

中 国 工 业 出 版 社

化学肥料译丛

第八辑

(磷、磷酸及磷肥专辑之一)

化学工业部图书编辑室编

中国工业出版社

本书系化学肥料译丛第八辑(磷、磷酸及磷肥专辑之一),共选译了国外期刊杂志上有关文献九篇。

书中以大部分篇幅介绍了近年来国外电热法制磷、用元素磷制取磷酸以及用硫酸、盐酸、硝酸萃取磷矿制取磷酸和磷肥的各种方法及其生产情况。对于我国目前习用的磷肥品种之一——过磷酸钙制法的世界发展情况也选译了一文予以介绍。

本书可供从事磷、磷酸及磷肥工业的生产,科学研究,设计工作的技术人员阅读;也可供大专化工院校师生参考。

化 学 肥 料 译 丛

第 八 辑

(磷、磷酸及磷肥专辑之一)

化学工业部图书编辑室编

*

化学工业部图书编辑室编辑(北京安宝门外和平北路四号编)

中国工业出版社出版(北京修门内大街10号)

(北京市书刊出版事业许可出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $3^{13/16}$ ·字数 93,000

1963年5月北京第一版·1963年5月北京第一次印刷

印数0001—1,941·定价(10-6)0.63元

*

统一书号: 15165·2172(化工-185)

目 录

苏联七年计划期间磷、钾肥生产技术改进方面的若干问题

В.В. Краснушкин	3
国外的制磷工业 Н.Н. Постников	11
国外热法磷酸的生产 Н.Н. Постников	29
用硫酸分解磷灰石制造磷酸 С.К. Воскресенский	44
圣戈班法制磷酸和磷肥 В.Ф. Грек 等	61
盐酸萃取磷矿制造磷酸 А. Baniel 等	72
过磷酸钙制法的发展 А. V. Slack	77
肥料物理化学性质的改进及其生产方法 М.Н. Набиев	94
旋风炉水热法加工磷酸盐 С.И. Вольфович 等	109

化学肥料译丛

第八辑

(磷、磷酸及磷肥专辑之一)

化学工业部图书编辑室编

中国工业出版社

目 录

苏联七年计划期间磷、钾肥生产技术改进方面的若干问题

В.В. Краснушкин 3

国外的制磷工业 Н.Н. Постников 11

国外热法磷酸的生产 Н.Н. Постников 29

用硫酸分解磷灰石制造磷酸 С.К. Воскресенский 44

圣戈班法制磷酸和磷肥 В.Ф. Грек 等 61

盐酸萃取磷矿制造磷酸 А. Baniel 等 72

过磷酸钙制法的发展 А. V. Slack 77

肥料物理化学性质的改进及其生产方法 М.Н. Набиев
..... 94

旋风炉水热法加工磷酸盐 С.И. Вольфович 等 109

苏联七年计划期间磷、钾肥生产

技术改进方面的若干问题

В. В. Краснушкин

磷肥的生产

組織生产高效磷肥及相应降低可溶性磷肥总量中普通过磷酸鈣的比重是七年计划期间发展磷肥生产的重要趋向之一。

如果說苏联現在仅仅生产普通过磷酸鈣，則1965年高效磷肥将占可溶性磷肥总量的 $\frac{1}{3}$ 左右。

現在已在建設的有三个重过磷酸車間和一个安福粉車間。不久的将来还要建几个重过磷酸鈣和安福粉車間。除此之外，还正在設計并已开工建設几家普通过磷酸鈣工厂和車間，同时，拟改建現有生产企业以提高其生产能力。

設計新厂和改建現有企业的过程中所解决的許多技术性問題，都是普通过磷酸鈣和重过磷酸鈣生产中的共同性的問題。

其中首先應該指出的是磷酸盐原料的运输和贮存問題。这一問題之特別重要不仅是从經濟方面（减少原料損耗等等）着想，甚至，与其說是以經濟方面的見解为前題，毋宁說是为了減輕操作人員的劳动和改善卫生条件。众所周知，吸入磷灰石精矿和磷块岩的粉尘，能引起非常严重的疾病——硅肺病。因此，首要任务是尽快彻底消除运输和贮存时的起尘現象。苏联工业水平有条件在当前七年计划期间解决这个問題。

若利用铁路来运输原料，則必須建造专用機車車輛，在矿山上能够机械化装料和在加工工厂能够机械化卸料。气动装卸槽車便能适应这些要求。有关的一些意見过去不止一次地討論过，但

总是遇到反对意見，他們認為专用機車車輛从过磷酸鈣工厂返回原料开采地时不能有效地利用（即所謂的“空車”問題）。但是这种運輸形式有很多优点（减低原料消耗、高度机械化、迅速改善卫生条件、減輕装卸的体力劳动），不用专用機車車輛便几乎毫无可能找到装卸操作机械化的良好方法。鑑于上述两点以及根据国外的經驗来看，利用槽車和特殊的容器最为合理。目前許多科学研究和設計单位正在研究从技术上解决这个問題的可能性。在上述工作結束以前，拟采用一种新型結構的自动装卸車廂。試制車箱由命名为真理报的工厂进行，并即将进行試車。

为了貯存磷酸盐原料，必須建造筒式倉庫（склад силосного типа）。这种倉庫占地面积不大，且能保證有可能完全用机械化形式来运进原料（用气动装置），和随后供給生产（用气动装置、振动式封閉机械運輸装置或者其他种装置）。只有在筒式倉庫中貯存和運輸磷酸盐原料，才有可能完全消除起尘現象。

气动装置只有在原料于产地干燥到一定湿度的情况下才能进行操作。因此，对于将原料干燥操作从选矿厂移到过磷酸鈣厂的这点建議应当坚决否定。

其次，加强利用当地磷块岩也是一个重要問題，現在大部分过磷酸鈣工厂都采用磷灰石作含磷原料，而很少利用当地磷块岩。从而要远途轉运磷灰石精矿，致使肥料价格增高并使運輸負荷加重。在全苏含磷原料平衡中，广泛利用当地磷块岩可以补充发展磷肥生产的資源。目前生产过磷酸鈣，还是只用卡拉-塔烏磷块岩。用这种原料制得的成品，其有效成分含量不高，性能不好。不久的将来将要組織浮选卡拉-塔烏磷块岩，借以改善用卡拉-塔烏磷块岩制的过磷酸鈣的质量（虽然其有效成分仍不高）。

其他产地的磷块岩由于种种原因（ P_2O_5 的含量低，含大量倍半氧化物杂质等等）未用来生产过磷酸鈣。用硫酸处理磷矿的方法生产重过磷酸鈣可以扩大当地磷块岩的用途。在制取重过磷酸鈣时精选卡拉-塔烏磷块岩，可以用于各生产阶段，即：不論用于制取萃取磷酸（所謂“一級磷酸盐”），还是进一步和磷酸互

相作用生成磷酸一鈣（“二級磷酸盐”）。其他产地的磷块岩大都只能用作“二級磷酸盐”。因此，用硫酸分解当地磷块岩的方法生产重过磷酸鈣的問題虽能在近几年內得到解决，但这仅仅是部分地解决了利用当地磷块岩的問題。

用热法来加工磷块岩，才能更彻底地解决这一問題。热法的实质是：磷从磷块岩中热升华出来，而后燃烧生成五氧化二磷，再用水吸收則得磷酸，后者可用来生产肥料（重过磷酸鈣、安福粉）或磷酸盐。

用热法几乎可以从各种类别的磷块岩（包括未精选的）中制得磷。因此在利用各产地磷块岩方面热法远較萃取法合适。

热法耗电很大。随着近期庞大的动力系統的建立和随之电能成本大大降低，便清除了广泛采用热法的道路上的主要障碍。

肥料和杀虫杀菌剂科学研究所和国立基本化学工业設計院列宁格勒分院进行的技术經濟計算表明，在拥有廉价电能的情况下，磷块岩产地附近，完全适于組織大量生产磷、磷酸、重过磷酸鈣。

以电热为基础生产重过磷酸鈣的投資通常比用萃取法高。但是根据上述的有利条件（就近原料基地、电能价值低廉），热法重过磷酸鈣的成本比酸法过磷酸鈣的成本低得多，增高的投資在相当的短期內便可收回。

現在我們認為，用热法还是用萃取法制磷的两者之間的爭論可告終結。每种方法在一定条件下都可用来生产磷肥。

采用热法对于解决磷肥生产方面的其他問題也頗有益。在磷块岩产地有可能制得磷，但不一定就地加工成磷酸和重过磷酸鈣。部分磷可以适当作为商品供給其他工厂代替磷灰石精矿和磷块岩用。运输高效原料磷，能縮小数倍铁路运输含磷原料的体积。

在大多数情况下，大概均宜于用外来磷代替加工磷灰石精矿和磷块岩来生产磷酸和高效肥料。某些生产厂可以比較容易地从过磷酸鈣生产轉为重过磷酸鈣生产。

用磷酸生产复合肥料的氮肥工厂能够省去对天然含磷原料的复杂加工工序，而从外来磷制得磷酸。炼焦化学工厂也可用外来磷自己生产磷酸。因为用磷酸代替硫酸来吸收焦炉气中的氨，就可制得二元肥料（磷酸铵）而不是一元肥料（硫酸铵），前者对农业方面的价值远较后者为高。

无论是用萃取法，或者是用热法来生产磷酸，以现代化设备来装备其工艺过程的问题均具有很大的意义。

在制取萃取磷酸流程中最突出的问题是过滤。因为新建工厂中的工艺管线的能力很大，必须安装大型过滤器。当前，世界上最完善的过滤器为盘式过滤器。可惜，苏联机器制造厂还不能生产这种设备。考虑到在建和拟建的萃取磷酸车间的规模和必需保证今后更换磨损了的设备，应将迅速掌握这种设备的生产列为化工机器制造业，特别是乌拉尔化学机器制造工作人员的重要任务之一。

目前，热法磷酸的生产没有装设能力大的升华磷的电炉、电炉变压器和电过滤器。设计这类炉子的“电炉”设计局不能在短期内制定出技术文件书，以致于影响了机器制造工业企业开始生产某些型式的炉子的进程。因此，应当刻不容缓地对这个设计单位予以帮助。

由于生产磷和磷酸的工艺线的能力的增长，提出了一项迫切的任务——研究和设计相应的燃磷和吸收五氧化磷的设备。设计应保证不增加设备的尺寸，而使其生产能力很高。

应当十分重视加工和利用过磷酸钙和重过磷酸钙生产中副产品氟化物的问题，以及减少（消除）含氟气体排空和洩入腐蚀性废水貯水池中。在过磷酸钙生产中利用废气生产有益于国民经济的产品，例如氟硅酸铵、氟化铝、冰晶石等，是消除废气毒性的最好的方法。

在过磷酸钙生产中建立合理的利用氟的流程是目前科学研究和设计单位的重要任务之一。首先应该从技术经济观点出发来研究这个问题。对国民经济可能消费氟化物的范围还不完全清楚。

这有碍确定应有的生产规模和必需的品种，不弄清这一点，就不可能使过磷酸钙工厂专业化生产这种或那种含氟产品。同时，这种专门化能保证供给国民经济所必需的氟化物和避免生产那些在市场上找不到销路的氟化物。

最近过磷酸钙生产中的废料二氧化硅經研究有可能用来作为生产橡胶的填料，故而它很有价值。由于几批試制产品反映不良，因此在这方面今后的研究工作应该着重寻找能够提高硅胶质量的条件。选择适当的溶剂和再次沉淀硅胶是解决上述問題可行方法之一。

堆置熟化的阶段长，系生产过磷酸钙工艺的弱点。众所周知，在这一阶段，过磷酸钙长时间贮存和多次翻堆，其中留下的含磷原料进行分解，从而析出氟化物气体。由于仓库不能密闭，致使这些气体污染周围的空气。

现在，重过磷酸钙生产均设计成連續流程，其中熟化的贮存阶段取消了。这种流程的工艺过程的所有阶段都是連續的、完全自动化的，并在粒化产品时不需要輔助设备。几个用各种不同设备的方案都适于采用这种流程。在这方面研究和设计人員还有很大的活动領域。现在正在研究于沸腾层中制取重过磷酸钙，如果研究結果良好，則将对其生产流程进行某些修改。

采用了新技术生产过磷酸钙，可以取消堆置熟化阶段。

拟定在一家生产过磷酸钙的工厂中设计并建造一中間試驗厂，其中所有的生产阶段都在密闭设备中进行。

在许多工厂中間歇操作的过磷酸钙化成室都准备改为連續操作的。同时生产中加入混合器中的酸的数量、浓度和温度都将自动調节。

对改善过磷酸钙的物理性质应特別注意。特别是要提高粒状过磷酸钙的产量。应该指出，許多工厂对建造粒化車間不够积极。

在工厂、研究设计单位的科学技术研究工作的計劃中，大部分是在制定新标准过程，这些过程将在七年計劃的后期及以后几

年內应用。其中包括以下过程：不用硫酸制取重过磷酸钙和高浓度萃取磷酸（ P_2O_5 达45%），用磷制磷酸并用此时析出的氢来制氢，生产含微量元素的过磷酸钙，等等。

鉀 肥

鉀盐开采方面，主要力量集中在改善鉀盐产地的采矿法及采掘的机械化上。现在采用的矿房采矿法，只能保证儲量的采收率达到30~50%。采矿用爆破法；搬矿用扒矿机；运矿用电机車。

改建和新建企业过程中要采用生产能力較高的采矿机和运输机，改善采矿准备工作的工具和方法。在这方面最重要的任务之一是提高产地采矿法的效率。

緩傾斜矿层现在已经利用联合掘进机准备矿室的回采（开掘横向平巷）。利用 ПК-6 联合机能使采矿价格大为降低。矿层厚度为1.5~2.5米、矿层傾斜度为 12° ，且水文地质条件良好时，可以利用长柱式开采法（沿走向），使頂板陷落再用联合机采取。若含矿层为扁平的，且离地面不远时，拟用露天采掘。实现这些措施之后，便会提高矿藏量的利用率。

为了改善落矿，要用自动切削机。另一有效的落矿法可謂与水力运输矿石相配合的水力法。除此之外，还繼續改善爆破落矿法。准备利用自动钻車，同时广泛采用微差延发爆破和效率較高的廉价爆炸物。

应该使用具有高度生产能力的装载装置来代替扒矿机，并且要采用装载量高的手推車和移动式传送帶。这样，可使工作面縮小好几倍，大大地提高劳动生产率。

应当拟制更加完善和能力强大的装备来提升矿石，特别是載重量为25吨或更大一些的箕斗装置，以及制定将矿石水力提升至地面的系統。利用精选和处理鉀原料的废料充填采空区，即可避免水池盐漬化，又可以不另建造貯水池，同时又能充分地利用矿产地的儲藏量。

应当指出，目前主要是新型装备供不应求，妨碍了产地开采

的技术改造。消除这个“障碍”就有可能在显著降低单位产量劳动消耗条件下，大力提高开采量。

在矿石精选方面，准备广泛采用机械方法——浮选法和悬浮法。将要建立精选和加工矿石的综合系统。例如：在重悬浮液中精选大颗粒钾盐部分（大于1~2毫米）以取得粗大的、不粘结的氯化钾及用浮选方法处理小粒部分（小于1~2毫米）应获得良好的效果。

一系列的措施都是为了提高原料中钾转入成品中的收率（从75~90%至92~97%）。其中包括采用以专门试剂逆流洗涤含粘土的矿泥，过滤和提浓含粘土盐的下脚等。

精选矿石的过程必须尽量广泛使用专门试剂。全苏制盐科学研究所提出用聚丙烯酰胺作为凝集剂，这不仅用于钾素工业，而且也用于其他工业部门，同时还应用于精选燃料和矿石的过程中。必须组织大规模的聚丙烯酰胺生产，以满足所有有关工业部门的需要。此外，还必须继续寻求适于这种目的的其他试剂。

拟制新式的澄清溶液、结晶、过滤、干燥以及其他过程用的设备，也属改进钾盐生产的工作范畴之内。

提高所产氯化钾的质量具有重大的国民经济意义。现在已拟定出生产非粘结性产品的工艺流程。这使消费者无需在氯化钾施入土壤前进行碾碎。除此之外，由于非粘结性（散粒的）氯化钾运输时装卸费降低，因此费用大为节约，其值超过了生产非粘结性产品的额外费用。缺乏足够的油脂胺，将要阻碍非粘结性氯化钾生产的发展。生产粒状氯化钾，也可使其质量得以提高。

应当迅速解决充分利用钾盐生产的下脚——工业食盐的问题。现在钾素工厂附近的水池均被这些盐弄脏。此外，可以利用它生产食用、饲料和工业用等品种的盐；必须多制备制取苏打、苛性碱、氯等用的盐溶液。

白俄罗斯苏维埃社会主义共和国产地的钾矿的成分和伯尔姆（Перм）地区矿石的成分不同。因此后一地区的企业所用的工艺不能完全适用于索里考尔斯克（Сольгросск）联合工厂加工矿石。

因此，应拟制专门的精选和加工白俄罗斯地区钾盐的工艺流程，所以在索里考尔斯克联合工厂正在建造一座试验厂，此厂应尽快竣工。

最近几年内乌克兰地区将大规模生产硫酸钾。与此同时，将在综合加工原料的基础上制得镁钾粉、水氯镁石、硫酸钠、食盐等等。

综合加工原料，可以保证主要产品的成本降低60%。建立这样的联合工厂，要求预先进行大规模的科学研究和设计工作。

国民经济中拥有大量的硫酸钾，除了能直接满足农业对于无氯一元钾肥的需要外，还有可能按新的方式组织生产复合肥料。

除了对个别磷、钾肥品种进行技术改造的问题之外，还有很有价值的生产各种肥料的问题，其中包括生产混合肥料的问题。其品种应当符合国内各个地区以及其土壤和气候条件的要求。

工厂的地理位置不好，混肥的个别组份或成品则要相互运输，从而提高了肥料的运输价格。

最后，必须拟定混合肥料的工艺流程及为此所需的装备。考虑到混合肥料的规模很大，装备应尽可能标准化。

必须解决磷、钾肥生产中的包装问题；同时，包装操作应完全机械化。因此，要求确定包装物的形式和尺寸、生产的规模以及包装物的承制厂。同时要组织生产无机肥料工业感到不足的包装设备和自动秤。

-原文载“苏联化学工业”1961，№ 3，149—154

邵丽莲 节译，王连清 校

国外的制磷工业

Н. Н. Постников

近三、四十年来世界制磷工业的发展很快，目前年产量（苏联除外）达48万~50万吨，而为此所耗用的电能达70亿仟瓦小时以上。

美国的制磷工业在资本主义各国中占居首位。英国、加拿大、西德的水平也相当高。

美国 美国1956年的磷产量为31万吨^[1]。美国制磷工厂装设的电炉分别为30000、36000和42000仟伏安^[2]。第二次世界大战后，美国改进了磷的生产，特别是采用了气体电除尘。目前，美国制磷工厂的原料、电能等的消耗定额不高，而生产指标很高。

美国有七家私人公司和一家国营工厂从事磷的生产。

美国制磷工业的特点是制磷工厂建在磷矿产地附近，将制得的磷运至分布在消费地区的磷酸厂和磷酸盐厂，有时，这些磷酸厂和磷酸盐厂是另外一些公司经营。

美国最大的制磷商是：

1. 孟山都化学公司(Monsanto Chemical Co.)，它在1935~1936年间吞併了美国磷公司(American Phosphorous Corp.)。这个公司有两家工厂：一家在田纳西州哥伦比亚(9.4万仟伏安[●])，另一家在爱达荷州索达斯普林斯(6万仟伏安)。炼出的磷均运至密歇根州特伦顿和馬薩諸塞州卡兰德累特等地的工厂制成工业和食用磷酸盐和聚磷酸盐，也有的运往伊利瑣州孟山都和阿拉巴馬州安尼斯頓等地的有机合成工厂制增塑剂、杀虫剂

● 括号内的数字系指制磷电炉的总設計能力。

等用。

2. 維克多化学公司 (Victor Chemical Works), 拥有三家工厂, 分別設在: 田納西州毛特普累曾特 (83000 仟伏安); 佛罗里达州塔庞斯普林斯 (2.5 万仟伏安); 蒙塔那州謝耳比 (50000 仟伏安)。磷从上述工厂运至伊利諾斯州奇卡格-汉斯、田納西州东納斯維里、宾夕耳法尼亚州毛利斯維里和加利福尼亚州南斯特等地的工厂。这家公司打算 1957 年在毛特普累曾特建成第二座功率为 35000 仟伏安的电炉^[4]。

3. 韦斯特伐克矿产分公司 (Westvaco Mineral Products Division), 在爱达荷州波卡特洛有一家工厂 (94000 仟伏安)。制得的磷运至紐約州卡尔特勒奇、加利福尼亚州紐-阿克和堪薩斯州劳伦斯等地的工厂。除了磷之外, 还从这里往阿格雷福尔姆公司 (Agriform Co.) 設在加利福尼亚的工厂运磷酸, 将其加工成磷酸銨盐类和制成中性液体肥料^[23]。

4. 希阿化学公司 (Shea Chemical Corp.), 这家公司有两家工厂: 一家在田納西州毛特普累曾特 (32000 仟伏安), 另一家和田納西州哥伦比亚 (42000 仟伏安)。部分磷运到印第安州德茲夫尔遜維尔去加工; 在达列斯地方筹建第二家加工厂。

5. 奥德貝里电化学公司 (Oldbury Electrochemical Co.), 在紐約州尼加拉瀑布 (48000 仟伏安)。

6. 弗吉尼亚-卡罗萊納化学公司 (Virginia-Caroline Chemical Corp.), 有两家工厂: 一家在佛罗里达州尼卡利斯 (12000 仟伏安), 另一家在南卡罗萊納州恰利斯頓 (12000 仟伏安)。此外, 該公司在俄亥俄州弗勒南德还有一家加工厂^[21]。

7. 美国农业化学公司 (American Agricultural Chemical Co.); 有两家公司: 一家在新泽西州南安博伊, 另一家在佛罗里达州皮厄斯 (共計为 19500 仟伏安)。

8. 田納西流域管理局磷肥厂, 位于阿拉巴馬州威尔遜壩 (65500 仟伏安)。該工厂 1934 年修建的电炉在 1942~1946 年間进行了改建。

除上述公司外，美洲鉀碱公司 (Potash of America) 和中央农民肥料公司 (Central Farmers Fertilizers) 宣称^[3]，他們已着手兴建制磷工厂。前一公司的工厂将建于俄亥俄州南面或犹他州北面，后一公司的工厂将建在俄亥俄州。

磷多半制成磷酸和磷酸盐，在正常情况下只有10~15%的磷制成黃磷或赤磷以及氯化物或硫化物的形式出售。玻璃工业中制造耐氟氢酸和耐碱玻璃以及光学玻璃的耗磷量（按 P_2O_5 計）增加了。在化学和物理过程中，特别是在有机合成（酯的合成、聚合过程）和石油等工业中广泛利用磷酰作脱水剂。

1951年生产了6800吨磷酸三甲苯酚酯和2700吨磷酸三苯酯。烷基次磷酸盐的銷售量达4500吨。有机磷衍生物不仅用作增塑剂，而且也用作潤滑油的防爆剂和提純添加剂。特別应当指出的是烷基次磷酸盐可用作防起泡剂，砷氧化剂以及使塑料具有耐火性的添加剂等。

杀虫剂生产，尤其是有机焦磷酸盐、硫代磷酸盐的生产能消耗大量的磷，其中焦磷酸四乙酯、焦磷酸六乙酯及烷基硝基苯硫代磷酸盐更为突出。

匹茲堡焦炭和化学公司 (Pittsburg Coke and Chemical Co.) 生产一〇五九农药（硫代磷酸酯）供防蚜虫和壁蝨用。孟山都化学公司生产同样用途的制剂八甲基替焦磷酸四胺。

美国从扩大軍事力量着眼大力发展磷的生产。美国的专家们再三強調制磷工业的軍事意义。事实上，美国軍隊1944年消耗的磷达49000多吨，占美国这一年磷产量的60%以上。美国軍隊在侵朝战争中于1951年到1952年間用掉7000吨磷，并計劃1952到1953年再用17000吨磷^[5]。

电炉 美国制磷工业的实际情况表明，他們设计的电炉结构和选择的电炉参数各不相同。美国工厂中安装的电炉，其电极有三角排列的，也有直綫排列的。电炉的功率相差很大，由7000~42000仟伏安。所制造的电炉变压器的低压側从100到500伏等等。