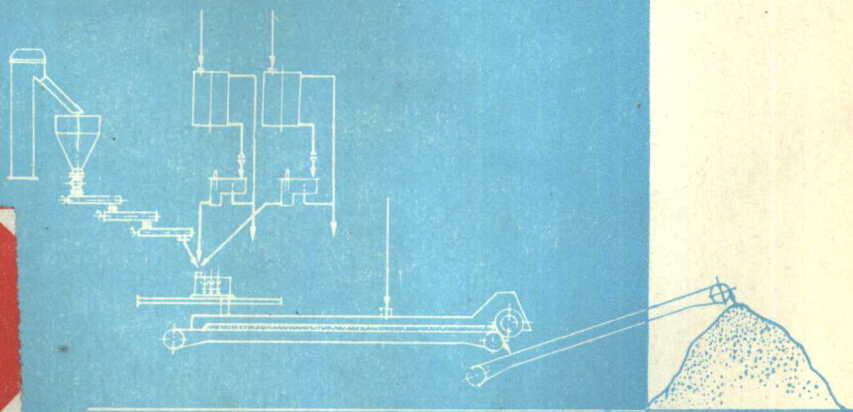


农业机械化丛书

过磷酸钙的小型生产

河北省化工局化学矿磷肥公司组织编写



石油化学工业出版社

Q442.1



农业机械化学丛书

过磷酸钙的小型生产

河北省化工局化学矿磷肥公司组织编写

石油化学工业出版社

内 容 提 要

我国小型过磷酸钙厂在大跃进中产生，经过无产阶级文化大革命，有了迅速发展。

本书主要介绍适合县、公社、队一级小型过磷酸钙厂的生产工艺流程、主要设备结构及维护检修、生产操作、不正常事故处理和安全技术，并对土法（搅拌池）的优缺点及如何搞好操作、提高产品质量也作了介绍。

本书可供县、社、队小型过磷酸钙厂生产工人、干部和技术人员阅读。

农业机械化丛书

过磷酸钙的小型生产

河北省化工局化学矿磷肥公司组织编写

石油化学工业出版社出版

（北京和平门七区十六号楼）

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 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $6 \frac{1}{8}$ 字数138千字印数1—12,450

1978年2月北京第1版 1978年2月北京第1次印刷

书号15063·化249 定价0.43元

《农业机械化丛书》

出版说明

在全国人民高举毛主席的伟大旗帜，贯彻执行以华主席为首的党中央抓纲治国的战略决策，团结战斗的大好形势下，为了大力宣传毛主席关于“农业的根本出路在于机械化”的教导，普及农业机械化知识，提高农业机械化队伍的思想、技术水平，发挥亿万群众的积极性和创造性，大搞农业技术改革，加快农业机械化的步伐，以适应普及大寨县和一九八〇年基本上实现农业机械化的需要，中央和地方有关出版社联合出版这套《农业机械化丛书》。

《农业机械化丛书》包括耕作机械、农田基本建设机械、排灌机械、植物保护机械、运输机械、收获机械、农副产品加工机械、化肥、农药、塑料薄膜、林业机械、牧业机械、渔业机械、农村小型电站、半机械化农具、农用动力、农机培训、农机管理、农机修理、农机制造等二十类。可供在生产队、公社、县从事农业机械化工作的贫下中农、工人、干部、知识青年和技术人员参考。

本书属于《农业机械化丛书》化肥类。

前 言

解放前，我国的磷肥工业与其他许多化学工业一样，几乎是一个空白。解放后，在以毛主席为首的党中央领导下，磷肥工业战线广大职工以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，高举党的鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义总路线的伟大红旗，坚持独立自主、自力更生与一整套两条腿走路的方针，深入开展“工业学大庆”的群众运动，使我国磷肥工业从无到有获得了飞速发展。

在大跃进的1958年，我们不仅建成了一批大型磷肥厂，而且，在全国各地大批的小磷肥厂也迅速建立起来了。小磷肥这一社会主义新生事物一出现，就遭到了刘少奇反革命修正主义路线的疯狂攻击与摧残，不少的小磷肥厂曾被迫下马。经过轰轰烈烈的无产阶级文化大革命，广大革命群众彻底批判了刘少奇、林彪、王张江姚修正主义路线，使小磷肥工业在激烈的两条路线斗争中，获得迅速发展。小磷肥如雨后春笋，遍布全国，出现了大办小磷矿、小磷肥的群众运动。以河北省为例，文化大革命前的1965年磷肥总产量才二千八百吨，而到1973年，小磷肥厂的生产量就达五十九万吨，约增长了二百倍左右。从全国来说，1974年小磷肥产量占磷肥总产量的70%以上。小磷肥已成为磷肥战线上的一支重要力量，为支援农业，深入开展农业学大寨群众运动，作出了很大贡献。

几年来的实践证明，小磷肥具有强大的生命力，小磷肥

可以因陋就简，土法上马，花钱少，收效快。适合县、社、队大家动手办工业，有利于充分发挥中央与地方两个积极性。不仅是充分利用了分散、零星的磷矿资源；同时，小厂遍布各地，点多面广，大大提高了各地磷肥自给水平，进一步改变了磷肥工业布局，有利于备战。因此，发展小磷肥工业对落实毛主席的**备战、备荒、为人民**的伟大战略方针具有重大的政治意义。

逐年增加化学肥料，是一件十分重要的事情。目前，随着工农业生产的大发展，对小磷肥发展的数量、质量与生产技术都提出了更高的要求。为了适应小磷肥生产发展的需要，我们编写了这本工人读物，供小过磷酸钙厂工人、技术人员学习参考。

本书的编写力求从实际出发，用工人的语言，努力做到由浅入深，通俗易懂。但由于我们水平有限，缺点错误一定不少，切望读者批评指正。

在本书编写过程中，得到许多小磷肥厂的广大工人、干部、技术人员及有关研究单位的大力支持和协助，在这里表示衷心地感谢。

目 录

第一章 谈谈普钙	1
第一节 什么是普通过磷酸钙.....	1
一、普钙的物理化学性质.....	1
二、磷肥对农作物的作用.....	3
第二节 小普钙生产方法和生产过程.....	4
一、生产方法.....	4
二、普钙生产过程.....	6
第二章 生产普钙的原料	9
第一节 磷矿石.....	9
一、磷矿.....	9
二、磷矿中主要成分对产品质量的影响.....	10
第二节 硫酸.....	12
一、硫酸的物理化学性质.....	13
二、普钙生产对硫酸的要求.....	19
三、工业废酸的利用.....	20
四、硫酸的输送与贮放设备.....	21
第三章 磷矿石的加工	23
第一节 磷矿石的破碎.....	23
一、颚式破碎机.....	25
二、锤式破碎机.....	28
三、反击式破碎机.....	31
四、破碎前的配矿.....	33
第二节 干法球磨前矿粒的烘干.....	33
一、自然烘干.....	34
二、土法烘干炕.....	34

三、回转式烘干机	35
第三节 磷矿石的研磨	37
一、雷蒙磨的磨粉流程	38
二、球磨机的磨粉流程	41
三、风扫式球磨机磨粉简介	53
四、矿粉(或矿浆)的输送与贮放设备	54
第四章 混合、化成与熟化	59
第一节 普钙生产中的化学反应	59
一、主要化学反应	59
二、湿法生产反应机理的探讨	63
第二节 混化过程中影响磷矿粉分解的因素	64
一、硫酸用量	64
二、硫酸浓度	65
三、硫酸温度	66
四、矿粉细度	66
五、搅拌强度与混化时间	67
第三节 混化过程中操作条件的选择	69
一、硫酸用量的确定	70
二、硫酸浓度与温度的确定	73
三、混化时间与搅拌强度的调整	74
第四节 混化生产中的主要设备	76
一、混合器	76
二、化成室	80
三、原料的计量设备	86
第五节 混化岗位的操作管理	95
一、开车	95
二、停车	95
三、正常操作控制	96
四、不正常现象及其处理	98

第六节 过磷酸钙的熟化	99
一、熟化时间	100
二、中和剂对产品的影响	101
三、熟化中有效磷的退化	102
第五章 含氟气体的回收利用	105
第一节 氟的逸出与吸收	105
一、氟的逸出	105
二、含氟气体的吸收	107
第二节 氟硅酸钠的制造	116
一、氟硅酸钠简介	116
二、化学反应原理	117
三、氟硅酸钠的生产过程与主要设备	117
四、氟硅酸钠生产中注意事项	127
第六章 土法生产普钙	128
一、土法生产的简单工具	128
二、生产过程与工艺条件	129
三、产品的质量判断	132
四、用稀硫酸制造普钙	133
第七章 普钙生产中的有关计算	134
一、两种不同浓度硫酸的混配计算	134
二、搅拌强度的计算	135
三、物料在混合器中停留时间的计算	135
四、湿法生产中硫酸浓度的换算	136
五、中和剂加入量的计算	136
六、普钙生产的物料平衡计算	138
七、主要技术经济指标的计算	139
第八章 小普钙生产中安全技术要点	141
第一节 中毒与烧伤	141
一、毒物与中毒	141

二、普钙生产中的各种毒物·····	142
三、中毒的防止·····	143
四、烧伤·····	144
第二节 防止触电和机械伤害事故·····	145
一、触电事故的防止·····	145
二、机械伤害事故的防止·····	146
第九章 小普钙生产分析 ·····	148
第一节 磷矿石的分析·····	148
一、总五氧化二磷的测定·····	148
二、二氧化碳含量的测定·····	150
三、氧化铁和三氧化二铝含量的测定·····	154
四、氟含量的测定·····	160
五、氧化钙含量的测定·····	164
第二节 普钙产品分析·····	166
一、总五氧化二磷含量的测定·····	166
二、有效五氧化二磷含量的测定·····	166
三、游离酸含量的测定·····	171
四、水分含量的测定·····	172
五、普钙鲜肥中硫酸根含量的测定·····	173
第三节 氟硅酸钠的分析·····	174
一、氟硅酸钠含量的测定·····	174
二、氟硅酸钠游离酸含量的测定·····	175
三、氟硅酸钠水分含量的测定·····	177
四、氟硅酸钠细度的测定·····	177
五、氟硅酸钠水不溶物的测定·····	177
六、管道中含氟量的测定·····	178
附录一 化成皮带的土法修补法 ·····	181
附录二 料浆与鲜肥假比重的测定 ·····	182
附录三 橡胶衬里防腐蚀的应用 ·····	182

第一章 谈谈普钙

第一节 什么是普通过磷酸钙

过磷酸钙或称普通过磷酸钙，是用硫酸分解磷矿粉制成的一种化学磷肥。主要成分为一水磷酸二氢钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和无水硫酸钙 (CaSO_4) 。它可施用于各种土壤，所含的有效成分五氧化二磷 (P_2O_5) 约12~20%，绝大部分能溶于水，施肥后见效快，因此属于以水溶性磷为主的速效磷肥。目前，过磷酸钙是我国施用较多的磷肥之一。为了与重过磷酸钙（含 P_2O_5 为40~50%）区别，通常把过磷酸钙称为普通过磷酸钙，简称普钙。

一、普钙的物理化学性质

普钙成品肥料稍带酸味，随原料磷矿所含各种杂质量不同而呈灰白色、淡红色或灰黄色粉末状。

过磷酸钙产品中除含有一水磷酸二氢钙和50%硫酸钙之外，还含有少量的游离磷酸、游离水、磷酸铁、磷酸铝、硅酸和其他杂质。

由于游离磷酸与水分的存在，使过磷酸钙具有腐蚀性，并且在露天长期堆放时容易吸湿结成硬块。为了减轻产品的吸湿性和结块性，便于使用及免于降低肥效，可以把粉状过磷酸钙再加工制成颗粒状，或将成品进行干燥与包装。

过磷酸钙在加热时不稳定，温度高于120℃时，一水磷酸二氢钙失去结晶水，转变为无水磷酸二氢钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ ，

水溶性五氧化二磷便逐渐减少；加热到 150°C 时，无水磷酸二氢钙又失去结合水，转变为焦磷酸氢钙($\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$)；温度再高，焦磷酸氢钙又转变为偏磷酸钙 $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]$ 。焦磷酸氢钙对作物没有什么肥效，偏磷酸钙绝大部分能溶于2%柠檬酸，属于枸溶性磷肥。如在 $1100\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 高温下煅烧，脱除含氟物质和部分硫酸盐，当氟磷比小于1:40时，便可作为家畜的辅助饲料，它能促进动物的发育和成长。

普钙产品规格国家标准如下：

外观：黑色、灰白色、淡黄色等疏松粉状物。

指 标 名 称	指 标				
	特级品	一级品	二级品	三级品	四级品
有效磷含量 P_2O_5 , % $\geq$	20	18	16	14	12
游离酸 (以 P_2O_5 计), % $\leq$	3.5	4	4.5	5	5
水分含量, % $\leq$	8	10	12	14	14

由于小普钙厂大多数是立足于本地资源，使用中低品位磷矿较多，因此，各厂的产品质量指标因矿种的品位不同而有些差异。在生产时要力求使产品具有较高的转化率及良好的物理性能，提高产品质量，以满足当前农业生产发展的需要。

在谈到过磷酸钙产品质量时，常提到一些指标名称，简介如下：

(1) 有效五氧化二磷（简称有效磷）含量 指可被作物吸收利用的五氧化二磷，包括水溶性和枸溶性的。所含枸溶性五氧化二磷虽难溶于水，但能被土壤和植物根系分泌的有机酸所溶解而逐渐被吸收。

(2) 游离磷酸的含量 硫酸和磷矿粉反应首先生成磷酸，磷酸进一步与磷矿粉反应生成过磷酸钙，其中少量未起反应的磷酸称游离磷酸（以五氧化二磷计）。

(3) 游离水的含量 过磷酸钙产品中的水分是由硫酸（或矿粉浆）带来的，这种水分没有与其他物质结合，通称游离水。含量一般为8~15%，其量应越少越好。

(4) 总五氧化二磷含量（简称全磷） 指产品中可溶性五氧化二磷和不溶性五氧化二磷含量的总和。一般产品全磷含量比有效磷含量高1~2%。

二、磷肥对农作物的作用

磷是植物营养三要素之一。植物的细胞主要是由细胞核和细胞质组成。磷是细胞核与细胞质组成的重要成分。植物在制造淀粉、蛋白质和糖的时候都需要磷素参与作用，因此，没有磷，植物就不能生长。农作物缺少磷素时，就会出现生长缓慢，落叶快，成熟晚，产量低；同时，遇到自然灾害（如冻害、干旱）时，死亡严重。

一般土壤经过多次种植后，含磷量将逐渐减少，就可能出现缺磷现象，因而施用普钙或其他磷肥来补充农作物磷素营养，对促进农作物生长发育，提高产量和质量具有重要意义。

当供给农作物足够的磷素时，可取得如下成效：

(1) 促进种子发芽和幼苗的发育生长，并使根、茎强硬。水稻秧苗施用了磷肥，秧苗的茎根粗壮有力，根脚硬，叶片宽，弹性大，增强了对自然灾害的抵抗能力。据上海南汇南大队的调查，一次寒潮后，施磷肥的油菜比不施磷肥的植株冻害率低36.2%。

(2) 促进早熟，提早开花结果。由于磷能促进农作物

体内各种新陈代谢作用，使农作物更快地转化积累有机物质，而促进了早熟。这在农业上具有很大意义，尤其在蔬菜生产上，能使蔬菜提早上市，满足人民生活需要。

(3) 使果实饱满，提高产品质量与单位面积产量。据内蒙古地区田间试验，施用磷肥能提高甜菜含糖量0.2~3.0%。据贵州农业科学研究所试验，施用磷肥后小麦粗蛋白增长3.63%，油菜籽的脂肪含量增长3.6~4.0%，对农作物增产效果也十分明显。如在每亩地施普钙磷肥量20~40斤范围内，每斤普钙可增产谷物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。

磷肥不仅对农作物有较高的肥效，而且还有改良土壤的作用。

普钙的施用方法很多，可用作基肥，也可作种肥。例如在肥料箱中与种籽同时播入土中，与粪肥混拌后开沟条施或穴施。质量合格的普钙也可与种籽混拌播种。南方移栽水稻时，采用“沾秧根”“塞禾兜”等都是有效的施肥方法。实验表明，普钙作种肥效果最好。它也可以作追肥施用，但一定要根据各种农作物生育特性不同，保证一定的追肥深度。把肥料撒在地表的追肥方法效果不好。

应该指出，只靠单一肥料，即使施用量很大，而望获得更大增产是不现实的。应该根据土壤与作物的情况，将氮、磷或钾肥配合使用，方能取得更好的效果。

第二节 小普钙生产方法和生产过程

一、生产方法

小普钙从生产的操作方式来看目前有三种方法：间歇式

人工搅拌；半连续性生产；连续性生产。这三种方法实际上也反映了小普钙生产的发展过程。

（一）间歇式人工搅拌：这是最简单的也比较简陋的生产方法。也就是平常说的土法生产。即将磷矿粉与硫酸用人力车和桶送入大坑或大缸内进行混合反应，通过人工搅拌，固化以后挖出就得鲜肥。这种方法的特点因不需要复杂设备，简单易行，容易上马。但生产过程完全是人工间歇式操作，劳动强度很大，废气不能回收利用，严重污染生产环境，产品质量差。目前，大多数这样的厂都在逐步提高机械化程度，改善劳动条件，减少环境污染，否则长期存在下去会有很大困难。

（二）半连续性生产：这种方法比人工搅拌方法发展了一步，有的工序采用机械连续性操作，如将磷矿粉和硫酸，用简单的机械送到混合锅，并用电机或柴油机带动搅拌器进行搅拌，连续制得混合料浆。在固定化成室内间歇地化成，一批一批地制取鲜肥。显然，这种方法比“人工搅拌法”提高了机械化程度，减轻了劳动强度，而且由于废气可以回收，改善了操作环境，减少了污染。产品质量也有所提高。虽然它的生产过程中仍有较大劳动强度，生产能力也较低，但由于采用的主要设备投资少，易于制造，目前在县、公社一级的小普钙厂采用这种生产方法较多。

（三）连续性生产：这种方法生产操作过程基本上都是采用机械化的。与间歇式生产比较，大大地降低了劳动强度，改善了操作卫生条件，提高了生产能力，而且产品质量较高。显然，采用这种方法其一次建厂投资相应要大得多。

连续性生产流程中，按照磷矿粉不同磨粉方式又分为干法与湿法两种。

干法生产就是传统的方法，把磷矿加工磨成磷矿粉和一定浓度稀硫酸进行混合反应制取普钙。而湿法生产是将磷矿石加水磨成矿浆，再和浓度93%以上的浓硫酸混合反应制取普钙，也被称为浓酸矿浆法。

湿法生产流程是我国自己试验使用的一种新方法，小普钙厂采用颇多。与干法生产比较具有一定的特点。

湿法生产流程简单，省掉了磷矿的烘干及硫酸配酸设备，节省了基建投资与燃料消耗。湿法磨矿比干法磨矿生产强度大，提高了磨机生产能力。同时，车间粉尘小，减少了矿粉消耗，改善了劳动条件。但湿法必须使用浓度93%以上浓硫酸，要求矿浆含水量在30%以下，流动性好。因此，只适于吃水量较小和较难分解的磷矿。目前，湿法生产中工艺条件控制尚欠成熟，产品水分含量一般都较高，在今后的生产实践中需不断总结经验。

二、普钙生产过程

普钙生产包括以下几个过程：

（一）原料准备

原料准备包括磷矿石的加工与硫酸的配制（湿法生产除外）。磷矿石加工经过破碎、干燥、研磨几个步骤制成适应普钙生产要求的磷矿粉，一般细度为90%通过100目筛。按不同的磷矿品种将浓度为93%或98%成品硫酸配制成一定浓度、温度的稀硫酸。

（二）磷矿粉和硫酸的混合

磷矿粉和硫酸在混合过程中，经过搅拌，发生激烈的化学反应。第一步先生成磷酸和硫酸钙，反应中放出大量的热，放出氟化氢气体，蒸发一部分水分，制成稠厚的料浆。待进入化成室后应能正常固化成鲜肥。

(三) 过磷酸钙的化成

将混合料浆放在密闭的化成室中，保温并维持一定的负压。使磷矿石进一步分解，并使半水硫酸钙转变成硬石膏。一般情况下，第一步硫酸分解磷矿粉的化学反应在化成室中结束。料浆经过在化成室中进一步蒸发水分，逸出二氧化碳（分解磷矿石中碳酸盐）与四氟化硅等气体而凝固成疏松多孔的普钙鲜肥。

(四) 过磷酸钙的熟化

熟化过程中主要是磷酸分解剩余30%磷矿粉，生成一水磷酸二氢钙的第二步化学反应。即使得普钙鲜肥全部变成成品肥。熟化过程进行较缓慢，将鲜肥堆放在宽大的熟化仓库中，经一周至数十天方能完成。

(五) 含氟气体的回收利用

含氟气体的回收虽不是直接生产普钙的过程，但它是普钙生产厂中必设的一个生产工序。在上述的混合、化成过程中，放出大量的含氟气体。为了减少有毒气体对人体与环境的危害，充分利用物质资源，必须进行回收。一般采用水来吸收含氟气体，制得一定浓度的氟硅酸溶液，并用它提制其他工业产品。

现将干法连续性生产普钙工艺流程介绍如下。

如图1-1所示，原料磷矿石经破碎机（2）破碎成较小颗粒，送到矿粒烘干炉（3）烘干水分，然后再进入球磨机（4）研磨成粉，从球磨机出来的磷矿粉由斗式提升机（10）送往矿粉储槽（11）备用。

已经配制好的稀硫酸和磷矿粉分别经计量设备（16）与（6），按适宜的比例加到混合器（7），经混合、搅拌反应成为料浆，混合料浆由混合器流入皮带化成室（8）固化成普钙