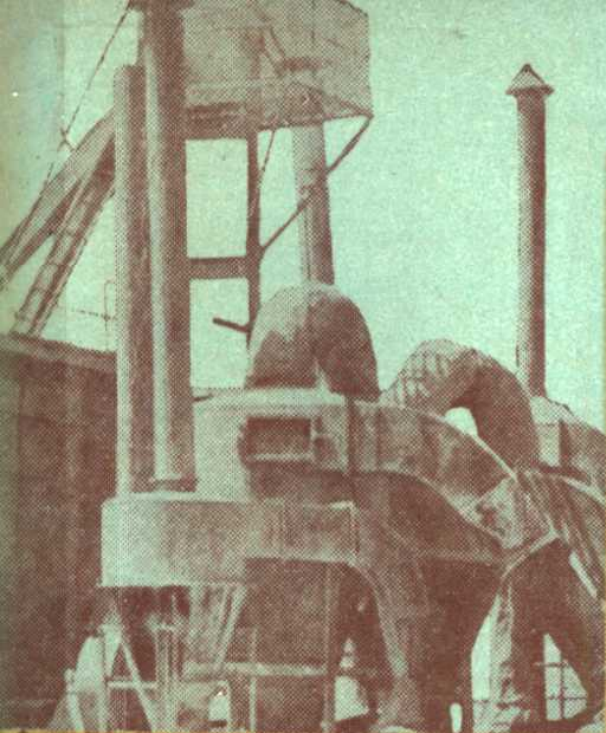




过磷酸钙的生产

上海市嘉定县长征公社长征综合化工厂编

上海人民出版社

过磷酸钙的生产

上海市嘉定县长征公社

长征综合化工厂

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 5.375 插页 3 字数 114,000

1974年9月第1版 1974年9月第1次印刷

印数 1—15,000

统一书号: 15171·136 定价: 0.41 元

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

遵照伟大领袖毛主席关于“有两个积极性,比只有一个积极性好得多”的指示,我国地方工业得到了蓬勃发展,县、社办工业遍地开花。在“以农业为基础、工业为主导”发展国民经济总方针的指引下,我厂广大革命职工,在厂党支部的领导下,通过批林整风运动,阶级斗争、路线斗争和继续革命的觉悟进一步提高,激发了自力更生、艰苦奋斗的革命热情,坚持为农业生产服务方向,决心为发展农业多生产磷肥,生产好磷肥,为多快好省地建设社会主义贡献力量。

我厂过磷酸钙车间是在 1958 年大跃进年代里,因陋就简、土法上马建设起来的。建厂以来,生产工艺和设备有了不少改进,产量大幅度地提高,但也存在很多问题。为了与兄弟单位交流情况,进一步推动县、社办磷肥生产工业的发展,现将我厂生产实践经验汇编成册,供参考。

本书主要介绍过磷酸钙的生产工艺、设备、含氟废气的回收、利用,以及生产中的防腐蚀措施等。

在本书编写过程中,曾得到了上海化工研究院磷肥室、实验一厂及其他兄弟单位的大力支持,在这里向他们表示谢意。

由于我们生产实践经验不足,编写水平有限,所以本书可能存在不少缺点和错误,诚恳希望广大读者批评指正。

上海市嘉定县长征公社
长征综合化工厂

1974. 1.

目 录

第一章 绪论	1
第一节 磷对植物的营养作用	1
第二节 磷肥在国民经济中的重要意义	4
第三节 磷肥的品种	5
一、直接加工使用的磷肥	5
二、由酸法加工而成的主要磷肥	6
三、由热法加工而成的主要磷肥	7
第四节 过磷酸钙的使用方法	7
第二章 过磷酸钙生产的主要原料	10
第一节 磷矿石	10
一、磷矿简介	10
二、我国磷矿资源	11
三、过磷酸钙生产对磷矿石质量的要求	12
四、磷矿的精选	15
第二节 硫酸	17
一、硫酸的物理化学性能	17
二、工业废硫酸在过磷酸钙生产中的利用	19
第三章 过磷酸钙生产的基本原理	21
第一节 过磷酸钙的性质	21
第二节 过磷酸钙生产的反应机理	21
第三节 过磷酸钙生产中的几个工艺条件和影响磷矿粉分解的因素	23
一、硫酸用量	23
二、硫酸浓度	24
三、硫酸温度	25

四、矿粉的细度和水份·····	26
五、搅拌强度与搅拌时间·····	26
第四节 过磷酸钙生产优惠工艺条件的选择·····	27
一、硫酸用量的确定·····	28
二、硫酸浓度与硫酸用量的确定·····	30
第四章 过磷酸钙生产过程及设备·····	34
第一节 磷矿石的破碎与研磨·····	34
一、磷矿石的粗碎和中碎·····	34
二、磷矿石的干燥·····	36
三、磷矿石的研磨·····	37
第二节 原料的准备·····	44
一、硫酸的输送设备·····	44
二、硫酸的计量设备·····	48
三、磷矿粉的计量设备·····	58
第三节 硫酸与磷矿粉的混合·····	63
一、间歇式混合器·····	63
二、连续式混合器·····	65
第四节 料浆的化成·····	71
一、间歇式化成室·····	72
二、连续式化成室·····	74
第五节 过磷酸钙的陈化和中和·····	88
第五章 过磷酸钙的几种生产方法及工艺流程·····	90
第一节 过磷酸钙的生产方法·····	90
一、常规法·····	90
二、“三高一细”法·····	90
三、浓酸矿浆法·····	91
四、浓酸补水法·····	92
五、高酸用量与氨化相结合法·····	93
第二节 我厂过磷酸钙的生产·····	93
一、配酸岗位的操作·····	97
二、供矿岗位的操作·····	98

三、混化岗位的操作	98
四、各岗位的工艺条件(摩洛哥矿)	101
五、混合化成工序中的故障及排除方法	101
第三节 连续法生产的其他几种流程	103
第六章 含氟废气的综合利用	104
第一节 含氟废气的吸收	105
一、拨水轮吸收室	106
二、双轴筒形拨水轮吸收室	107
三、湍动吸收塔	109
第二节 氟硅酸的生产	111
一、氟硅酸的性质	111
二、氟硅酸的吸收工艺	112
第三节 氟硅酸钠的生产	114
一、氟硅酸钠的性质	114
二、反应基本原理	115
三、氟硅酸钠生产的工艺流程	115
第四节 人造冰晶石	115
一、人造冰晶石的性质和用途	115
二、人工合成冰晶石的制取	118
三、氨法生产冰晶石的工艺流程	119
四、合成法生产冰晶石的工艺流程	122
第七章 过磷酸钙生产中的防腐蚀	124
第一节 防腐蚀工作的重要意义	124
第二节 水玻璃胶泥的应用	125
一、水玻璃胶泥的性能	125
二、水玻璃胶泥的原料规格及配制	126
三、用水玻璃胶泥直接涂于金属表面作防腐蚀层	127
四、水玻璃胶泥衬辉绿岩板的施工	129
第三节 硬质聚氯乙烯板材的应用	131
一、硬聚氯乙烯板材的性能	131
二、硬聚氯乙烯设备的施工	132

三、硬聚氯乙烯设备的加强	135
第四节 玻璃钢的应用	136
一、玻璃钢的种类	136
二、玻璃钢的原材料及配方	137
三、玻璃钢的施工	141
四、玻璃钢增强之聚氯乙烯设备的施工	143
第八章 过磷酸钙生产中的工艺计算与技术经济指标 ...	144
第一节 过磷酸钙生产中的工艺计算	144
一、配酸的计算	144
二、中和剂用量的计算	146
三、过磷酸钙生产的物料平衡计算	147
四、搅拌强度的计算	149
五、物料在混合器中停留时间的计算	149
第二节 过磷酸钙的主要技术经济指标	150
一、产品产量	150
二、成品的质量指标	150
三、转化率	151
四、酸耗	152
五、矿耗	152
附 录	153
一、硫酸在 20°C 时的比重	153
二、硫酸钠在 20°C 水中的溶解度	154
三、氨水在 15°C 时的比重	154
四、氟硅酸在 17.5°C 时的比重	155
五、硫酸铵在 20°C 时的比重	156
六、碳酸钠在 20°C 水中的溶解度	156
七、硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 在 15°C 水中的溶解度	156
八、废气排放标准	157
九、过磷酸钙的分析	157
十、我厂过磷酸钙生产、废气吸收及综合利用工艺流程	162

绪 论

第一节 磷对植物的营养作用

植物的细胞主要是由细胞核和细胞质组成。磷是细胞核里一个很重要的组成部分；磷与别的元素化合成植物磷脂，磷脂是细胞质的基本成分。植物在制造淀粉、蛋白质、糖的时候都需要磷来参与作用。因此，没有磷，植物就不能生活。当磷不足时，植物的生长发育要受到一定影响。

一般来讲，经过多年的农业生产，土壤中的含磷量逐渐减少，以致出现缺磷的现象。农田施用磷肥可以增加土壤中的五氧化二磷含量，使农作物有足够的磷可以吸收。当农作物吸收足够的磷时，能起到下列一些作用：

1. 促进种子发芽和幼苗的发育生长。水稻秧苗施用了磷肥后，秧苗的茎秆粗壮有力，根脚硬，叶片宽、弹性大。

表 1 施用磷肥对水稻秧苗的影响

处 理	苗 高 (厘米)	茎 粗 (毫米)	叶片数 (片)	叶 宽 (毫米)	叶面积 (厘米 ²)	根 数 (条)	平 均 重 (毫克/株)
秧田施磷	26.9	4.3	3.8	4.3	17.46	15.9	76.5
不 施 磷	24.3	3.9	3.4	3.8	12.7	12.7	69.7

2. 促进生根和强硬茎秆,而增强对自然灾害(如旱、风寒等)的抵抗能力。上海郊区的贫下中农说:“施磷肥的油菜吃得冻,叶片不发黄,不谢脱”。据南汇汇南大队的调查,1965年1月11~13日寒潮后,施磷肥的植株冻害率为51.3%,每株受冻叶片平均为0.8张,不施磷肥的植株冻害率为87.5%,每株受冻叶片平均为2.1张。

3. 促进早熟,提早开花结果。水稻施用磷肥后,分蘖早而快,抽穗期也有提早。

4. 能使籽实饱满,因而增加农作物的单位面积产量。

(1) 对水稻:水稻施用了磷肥后,空瘪粒减少,千粒重增加。施磷肥后使水稻在长穗长粒阶段,可促进氮素养分的吸收,有效地减少了颖花、退花,达到了穗大粒多的目的,最后的实粒数和千粒重都有所增加。从松江县磷肥试验产量结果可以看出,使用磷肥可以增加产量,最少的每斤磷肥可增产0.62斤,最多的古松公社新村四队,每斤磷肥可增产7.5斤,平均每斤磷肥可增产2.55斤。

(2) 油菜:据1965年上海市农业科学院土壤研究所报导:在上海市郊区三十三个试点的试验中有三十二个增产,每斤磷肥平均增产油菜籽1.58斤,最高的有5.06斤。

特别是对豆科作物、绿肥的增产有显著的效果。

5. 对某些经济作物还有一些特殊的作用,如对棉花不但能增加抗害能力,增加产量,而且还能增加棉花纤维的强度;对油菜不仅籽实饱满产量增加,而且能提高油菜籽的含油率。据上海市农业科学院土壤肥料测定,每百斤油菜籽增加0.73斤菜油;对马铃薯除高产外,还能提高其中的淀粉含量;对糖类作物(如甘蔗和甜菜),不但能获得高产,而且还能提高其中的含糖率。此外,对果树不但能使果实壮大,色泽鲜艳,而且还

表 2 松江县磷肥试验产量结果

编 号	试 验 地 点	土 壤	作 物	方 法	用 量 (斤)	对 亩 产 (斤)	磷 施 亩 (斤)	增产 (%)	1 斤过 磷酸钙 增产数 (斤)
1	叶树公社东方大队油车生产队	黑泥头	单季晚稻	基 肥	50	738.86	770.1	+4.22	0.62
2	山阳公社盛家生产队	沟干泥	单季晚稻	基 肥	30	824.5	921.8	+11.8	3.24
3	城东公社五龙六队	黄泥头	单季晚稻	基肥与猪粪 混合使用	30	812	963.3	+18.6	5.0
4	泗联公社安星大队徐家生产队	黄泥头	单季晚稻	基 肥	30	676.8	771.3	+14.0	2.7
5	亭新公社胜利大队盛家生产队	青紫泥	单季晚稻	基肥与猪粪 混合使用	30	792.0	853	+7.7	2.03
6	张泽公社农业中学	青紫泥	单季晚稻	追肥二次	14	855	922	+7.83	5.8
7	城东公社联民大队荣亭生产队	青紫泥	单季晚稻	基 肥	30	706	805	+11.4	3.3
8	叶榭公社长兴大队马吴生产队	豆沙泥	单季晚稻	基 肥	70	660.8	744.7	+12.7	1.2
9	古松公社新村四队	古紫泥	早 晚	秧田基肥	40	500	550	+10.0	7.5
10	古松公社新村四队	古紫泥	早 晚	根外喷磷	10	579	615	+6.2	3.6
11	古松公社新村四队	古紫泥	单季晚稻	根外喷磷	8	738	789.3	+3	6.4

能获得特别香甜的口味。

磷肥不仅对农作物有肥效,而且还有改造土壤的作用。

应该指出: 只靠一种肥料,即使加入很大的数量,期望获得更大的增产是不可能的,应该根据不同土壤和农作物的情况,来确定氮、磷、钾这三种肥料的加入比例和数量。例如氮肥和磷肥应该同时施加,只加一种,另一种也就不能充分的发挥作用。另外,施肥的方法和时间是否适当,对增产效果也有很大的关系。

表 3 过磷酸钙在绿肥作物上各种使用方法的增产效果

使 用 方 法	基肥	分层 施肥	基肥及冬 季追肥	基肥及早 春追肥	基肥及根 外追肥	基肥及 追肥
每亩增产鲜绿肥 (斤)	337	532	344	503	329	447
每斤肥料增产鲜绿肥 (斤)	22.4	35.5	22.9	33.4	21.9	29.8

第二节 磷肥在国民经济中的重要意义

肥料是植物的粮食,不可缺少。植物生长繁殖必须具备五大条件——阳光、空气、温度、水份、养料。植物的养料主要是肥料。植物需要肥料就象人需要粮食一样,是不可缺少的。我国农村有一句谚语:“有收无收在于水,多收少收在于肥。”就是说,要使农业生产获得稳产、高产,没有肥料是不行的。可见肥料对农业增产具有重要的作用。

肥料的来源有二,一是农家肥料,也称自然肥料;如人的粪便、厩肥、绿肥、河泥等。第二个来源是用化学加工的方法而制得的,这种肥料称为化学肥料。化学肥料有含养料成分高(与农家肥料相比)、见效快、使用方便等特点。磷肥是化学

肥料中的一种。

磷肥工业是化学肥料工业的一个重要部门。多生产一些化学肥料，就能促使粮食和其他经济作物的更大增产。在一般情况下，使用一斤磷肥可增产三斤左右谷物。毛主席教导说：“发展工业必须和发展农业同时并举”。只有农业发展起来了，才能为工业生产更多的商品粮食和原料；畜牧业、轻工业、重工业发展了，反过来亦支援了农业，人民的生活也随之不断地提高。因此，重视搞好化学肥料工业，对国民经济的发展，推动社会主义革命和社会主义建设有着重要的意义。

第三节 磷肥的品种

磷肥的品种较多，目前我国使用较多的是过磷酸钙和钙镁磷肥两种，此外还有使用量较少的磷酸铵复合肥料等。现对磷肥的品种介绍如下：

一、直接加工使用的磷肥

磷矿粉肥：磷矿石经过磨碎直接作为肥料称为磷矿粉肥，它的细度为100目筛通过90%以上。使用时可与含有硫酸根(SO_4^{2-})或硝酸根(NO_3^-)的化肥混合使用，或者与绿肥，农家肥堆沤发酵后使用。矿粉肥不仅当季有效，同时还显示后效。目前磷矿粉肥的使用在湖南、广西、浙江等地区已取得了丰富经验。磷矿粉的直接使用除有加工生产简单、不消耗硫酸、焦炭的优点外，各地还可以因地制宜，土洋结合，充分利用当地的磷矿资源。因此，使用磷矿粉是大力开辟肥源的一种有效措施。

二、由酸法加工而成的主要磷肥

1. 过磷酸钙(又称普通过磷酸钙): 过磷酸钙系由硫酸与磷矿粉直接作用而制得的。

反应生成的主要成分为磷酸二氢钙 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 和硫酸钙 (CaSO_4)。其中有效五氧化二磷* (P_2O_5) 的含量为 14~20%, 是一种水溶性的磷肥。

2. 重过磷酸钙: 重过磷酸钙系由磷酸(湿法磷酸或热法磷酸)与磷矿粉作用而制得的。

反应生成的主要成分为磷酸二氢钙, 有效五氧化二磷的含量可高达 40~50%, 比普通过磷酸钙高 2~3 倍, 是一高效的水溶性磷肥。

3. 沉淀磷酸钙(即磷酸氢钙): 沉淀磷酸钙系由石灰石粉或石灰乳中和磷酸(一般采用湿法磷酸)而制得的。

反应生成的主要成分为磷酸氢钙 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 有效五氧化二磷含量为 30~40%, 其磷酸盐难溶于水, 为枸溶性磷肥。

枸溶性磷肥能溶于中性或微碱性柠檬酸铵(或酸度为 2% 的柠檬酸)溶液中。

4. 磷酸铵(又称磷铵): 磷酸铵系用氨中和磷酸(湿法磷酸或热法磷酸)而制得的。

工业上生产的磷铵是以磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 和磷酸氢二铵二者的混合物。有效五氧化二磷含量为 45~52%, 含氮(N)量为 12~18%。磷铵是一种高效的水溶性氮磷复合肥料。

5. 硝酸磷肥: 硝酸磷肥系用硝酸(或硝酸、硫酸、磷酸混

* 有效五氧化二磷是指能被植物吸收的五氧化二磷。

合酸)分解磷矿粉而制得的。其主要成分为硝酸铵(NH_4NO_3)和磷酸氢钙的混合物。有效五氧化二磷的含量为12~13%,含氮量为16~17%,是一种氮磷混合肥料。

三、由热法加工而成的主要磷肥

1. 钙镁磷肥: 钙镁磷肥系将天然磷矿与含有氧化镁(MgO)、二氧化硅(SiO_2)、氧化钙(CaO)的矿物或与含有镁盐(如硫酸镁)的矿物,在高温下煅烧熔融,然后水淬骤冷而成。

它是一种似玻璃质的肥料。其主要成分为磷酸镁与磷酸钙,属枸溶性磷肥,有效五氧化二磷含量为18~23%。

2. 脱氟磷肥: 脱氟磷肥系将天然磷矿与硅石(SiO_2)的混合物,在含有12~14%水蒸气的情况下,高温烧结,以破坏磷矿 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 的结构,脱去氟,使之成为一种枸溶性磷肥,其有效五氧化二磷的含量为20~36%。

3. 钢渣磷肥: 钢渣磷肥系高磷生铁在炼钢时排出的碱性炉渣,经过磨细而成。在钢铁工业发达的国家,钢渣磷肥是磷肥重要的来源之一。其性质与钙镁磷肥、脱氟磷肥相似。有效五氧化二磷含量为12~18%。

第四节 过磷酸钙的使用方法

过磷酸钙的使用方法颇多,现就一些常用的方法介绍如下:

1. 沾秧根: 适用于水稻移栽的时候。方法是:每亩用过磷酸钙5~10斤,加入已经腐败透的干猪、牛粪,兑水后充分拌匀,制成糊状,装入盆中,边沾根,边插秧的时候,先把秧根上的水甩净,使肥料能够附着在根上,以利于吸收。同时还

应注意稻田里的水不要太深，以免秧根上沾着的磷肥过多地被水洗掉。

2. 拌种：每亩地用过磷酸钙 6~7 斤，与 10~20 斤已经腐熟而又搅碎的有机肥料充分混合，并将种子打湿，倒入已经混合好的肥料中，随即进行搅拌混合，使肥料能沾附在种子上，然后进行播种。这种方法适用于各种旱地作物，特别是冬播作物。

3. 条施或穴施：条施或穴施是在播种或定植时同时进行的一种施肥方法，用这种方法施肥，可以使作物在生根出苗后，就能获得磷素养分。条施的方法适用于条播作物；穴施的方法适用于穴播或移栽的作物。在条施和穴施肥料时，应该避免种子和肥料直接接触，以免由于过磷酸钙的酸性，影响种子发芽。要做到这点，可以在施肥后，下种前在肥料上盖一层薄土，或者把大量的有机肥料和过磷酸钙混合后再施。条施和穴施肥料的用量，一般以每亩施 20 斤为宜。

4. 撒施：撒施是一种常用的施肥方法。由于过磷酸钙与土壤过多地接触后，会使有效磷含量因产生磷的固定作用而降低，所以撒施不是理想的施肥方法。除了在水稻田作基肥或施用于豆科作物上外，一般旱地作物应该尽量不用这种方法，必要时，也应该和有机肥料混合后再撒施。撒施肥料的用量要多些，一般每亩为 20~40 斤。

5. 分层施肥：磷肥在土壤中的移动能力很小，如果采取浅层施肥，则施肥层的肥料一般只能满足作物早期的需要，至生长后期作物根部向下伸长后，就摄取不到上层的养分了，相反如果施肥的深度能供应作物生长后期的吸收，那么作物在幼苗期就得不到肥料。分层施肥便是解决这个矛盾的施肥措施。

分层施肥通常采用深层和浅层两部分，浅层的深度约为一寸半到两寸，是以种肥的方法随同种子同时施用，以供作物在幼苗期利用；深层的深度约四到五寸，是结合土地耕翻时随犁耕入土中，以供作物在生长盛期时利用。浅层和深层的肥料用量约为一与三之比。

6. 塞禾兜：塞禾兜是用于水稻田追肥的一种措施。方法是将过磷酸钙和有机肥料混合，并制成团状，塞入每兜禾苗的根旁，使水稻根部能吸收团粒中的养份。

此外过磷酸钙还可作为根外追肥。

过磷酸钙的使用要点概括起来就是要早施，集中施，这样较能更好地发挥过磷酸钙的作用，获得更好的收成。