

# 磷 酸 下 册

〔美〕 A.V. 斯拉克编

石油化学工业出版社

# 磷 酸

下 册

[美] A.V. 斯拉克编

陈明磊 孙倂 译

石油化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书较详细地阐述了磷酸生产的化学原理和生产工艺,即包括生产磷酸的原料、磷酸生产过程的化学基础、工艺流程和主要设备的设计原则、构造以及操作条件等。

本书共分上、下两册,上册(第一章到第五章)主要论述湿法磷酸生产过程的化学原理、生产方法和设备等。下册(第六章到第十四章)主要论述了石膏的处理和利用,磷酸的浓缩、净化、腐蚀和废料处理等,还介绍了电炉法制磷并生产磷酸以及用盐酸和硝酸分解磷矿的工程技术问题;并专辟一章(第十三章)叙述磷酸的新品种——多磷酸的生产技术。

本书下册由陈明磊、孙侔同志翻译,在翻译过程中,遵照洋为中用的教导,将原书中与磷酸生产工艺技术无关的一些内容及图表作了删节。

本书可供从事磷酸、磷酸盐和磷肥生产、科研、设计人员以及大专院校师生参考。

Fertilizer Science and Technolgy Series, Vol.1

### Phosphoric Acid (in two parts)

Part II

edited by A.V.Slack

Marcel Dekker, Inc, New York

1968

磷 酸

下 册

陈明磊 孙侔 译

石油化学工业出版社 出版

(北京朝阳区七区十六号楼)

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850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张16<sup>1</sup>/<sub>2</sub>

字数434千字 印数1—5,300

1977年7月第1版 1977年7月第1次印刷

书号15063·化58 定价1.60元

# 毛主席语录

凡属我们今天用得着的东西，都应该吸收。但是一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

# 目 录

## 第六章 石膏的处理或利用

I. 作为废料处理 .....	1
A、美国的做法 .....	1
参考文献 .....	6
B、欧洲的做法 .....	6
参考文献 .....	11
II. 副产物的回收 .....	11
A、作为墙粉和水泥的原料——日本的做法 .....	11
参考文献 .....	18
B、作为墙粉和水泥的原料——欧洲的做法 .....	18
参考文献 .....	24
C、用于硫铵的生产 .....	24
参考文献 .....	44
D、用于硫酸的制造 .....	44
参考文献 .....	53

## 第七章 湿法磷酸的浓缩

I. 直接接触蒸发 .....	54
A、前言 .....	54
B、热气蒸发 .....	54
C、浸没燃烧蒸发 .....	60
参考文献 .....	74
II. 管式蒸发器 .....	75
A、化学 .....	75
B、生产和设计诸因素 .....	80
C、蒸发器的发展 .....	87
D、目前的各种类型和它们的运转性能 .....	89
E、今后的趋势和发展 .....	92

参考文献 .....	93
III. 蒸发-结晶器 .....	93
参考文献 .....	100

## 第八章 湿法磷酸的净化

I. 杂质的性质 .....	101
A、前言 .....	101
B、沉淀的杂质的性质 .....	103
C、鉴别杂质的方法 .....	117
D、溶解杂质的性质 .....	118
E、从磷矿中来的杂质的性质 .....	120
F、结论 .....	130
G、附录：X-射线衍射图数据 .....	130
参考文献 .....	146
II. 杂质的去除 .....	148
A、美国的做法 .....	148
参考文献 .....	167
B、溶剂萃取，添加氯化物和温度循环 .....	167
参考文献 .....	176
C、溶剂萃取，部分混溶的溶剂的使用 .....	177
参考文献 .....	179

## 第九章 工厂废料的输送和处理

I. 磷酸生产中的污染问题 .....	180
A、地面水的污染 .....	180
B、大气污染 .....	184
参考文献 .....	191
II. 废气的洗涤 .....	191
A、含氟废气的出处 .....	192
B、肥料工厂废气洗涤时的诸因素 .....	200
C、减轻污染的系统 .....	202
参考文献 .....	211
III. 氟化物作为副产物回收 .....	211
A、反应器料浆的蒸气 .....	213

B、从过滤酸中回收氟硅酸盐 .....	213
C、真空浓缩器的蒸气 .....	215
D、副产氟化物的用途 .....	221
E、结论 .....	222
参考文献 .....	223

## 第十章 腐蚀和耐腐蚀材料

I. 一般问题——物料和方法 .....	225
A、生产过程 .....	225
B、所需处理的物料 .....	226
C、周围条件以及其他一些问题 .....	248
D、材料选择的经济性 .....	250
II. 腐蚀 .....	251
A、腐蚀和侵蚀的性质和种类 .....	251
B、影响腐蚀和侵蚀的因素 .....	256
C、腐蚀试验和防护 .....	259
III. 建造材料 .....	263
A、黑色金属 .....	264
B、高镍合金 .....	273
C、有色金属 .....	281
D、弹性体 .....	284
E、塑料 .....	292
F、其他材料 .....	304
参考文献 .....	310

## 第十一章 硫酸以外的其他酸的应用

I. 盐酸 .....	313
A、引言 .....	313
B、酸分解 .....	324
C、液-液萃取 .....	327
D、蒸馏操作 .....	330
E、建造材料 .....	331
F、成本估计 .....	332
参考文献 .....	333
II. 硝酸 .....	333

A、硝酸法的原理 .....	334
B、通过 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的结晶除钙 .....	335
C、除钙的其它方法 .....	342
参考文献 .....	344

## 第十二章 炉法磷酸

I. 磷酸的分类 .....	345
II. 物理性质和化学性质 .....	347
III. 原料 .....	352
A、磷矿 .....	352
B、硅石和焦炭 .....	354
IV. 工厂的位置 .....	355
V. 磷的生产 .....	356
VI. 磷的加料和计量 .....	366
VII. 在分开的设备中燃烧和水化 .....	366
VIII. 在同一台设备中燃烧和水化 .....	367
IX. 从废气中回收 $\text{P}_2\text{O}_5$ .....	371
X. 特殊的生产技术 .....	374
A、除砷 .....	374
B、化学纯磷酸和结晶磷酸 .....	375
C、在燃烧塔中生产磷酸钠溶液 .....	376
D、干燥五氧化二磷 .....	377
E、热量或副产品的回收 .....	378
XI. 废水问题 .....	380
参考文献 .....	382

## 第十三章 多磷酸

I. 化学 .....	385
A、命名原则 .....	387
B、缩合磷酸盐的分析 .....	388
C、缩合磷酸的结构 .....	391
D、再组合理论 .....	394
E、酸的电离 .....	396
F、酸的水解 .....	397
G、由缩合磷酸盐阴离子生成络合盐 .....	400



参考文献 .....	403
II. 炉法生产多磷酸 .....	405
A、生产炉法过磷酸的方法 .....	408
B、符合肥料工业需要的工厂 .....	411
C、田纳西流域管理局不加衬里的不锈钢磷酸装置的设计 .....	413
D、田纳西流域管理局装置的运转情况 .....	440
参考文献 .....	452
III. 湿法生产多磷酸 .....	453
A、直接加热 .....	453
参考文献 .....	472
B、传热表面的使用 .....	472
参考文献 .....	489

#### 第十四章 磷酸的装卸和运输

I. 正磷酸 (52~62% $P_2O_5$ ) .....	490
A、影响装卸的性质 .....	490
B、贮存 .....	495
C、装卸 .....	496
D、运输 .....	498
E、淤渣 .....	502
II. 过磷酸 (63~85% $P_2O_5$ ) .....	505
A、影响装卸的性质 .....	505
B、贮存 .....	511
C、运输和装卸 .....	512
参考文献 .....	515

## 第六章

# 石膏的处理或利用

### I. 作为废料处理

#### A. 美国的 做法

Q.D. 鲍尔斯

在美国，副产石膏的用途非常有限。美国的硫相当便宜，又有本国产的优质硫酸钙可以利用，因此对其它国家使用的那些回收方法不感兴趣。由于副产石膏必须丢弃，生成的大量石膏（大约4.5吨/吨 $P_2O_5$ ）便引起一个重大的处理问题。

石膏滤饼用水洗涤，以含有大约18~35%游离水的湿滤饼形态从过滤机排出。接着用水喷淋，把它冲进接受器或料斗，料浆从此处再用泵输送或借助自重流到处理场。图6-1所示为从过

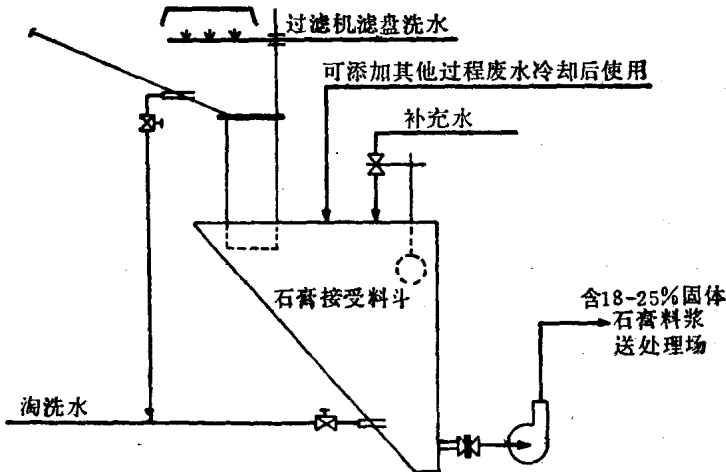


图 6-1 典型的石膏再浆和输送系统

滤机排出的石膏的典型输送流程。

也可以将大部份石膏以干滤饼形态从过滤机中移走，随后用皮带输送机或其它固体输送设备输送到处理场。这种方法应用不广，因为以料浆形态输送比较简单，也较经济。此外，采用翻盘过滤机时，在进行滤布洗涤以前将石膏以“干”滤饼形态分别除去，必定会减少有效过滤面积。

### 1. 料浆处理的做法

在大多数湿法磷酸厂中，用泵将石膏料浆打到一块用堤围起来的空地中，石膏在此沉降，多余的水收集后重新使用。每日产1吨 $P_2O_5$ ，每年需要高1呎、面积近1亩的处理场。因而，要有相当大的处理场地，尤其是对于在六十年代后期建设的大型厂（1000吨/天规模）更是如此。随同石膏循环的水含有大量的氟和 $P_2O_5$ ，当然还为石膏所饱和。围堤的设计要求能防止污水漏入附近河川。图6-2表示佛罗里达磷酸盐协会委员会（Committee of the Florida Phosphate Council）<sup>[1]</sup>所采用的正规围堤设计。

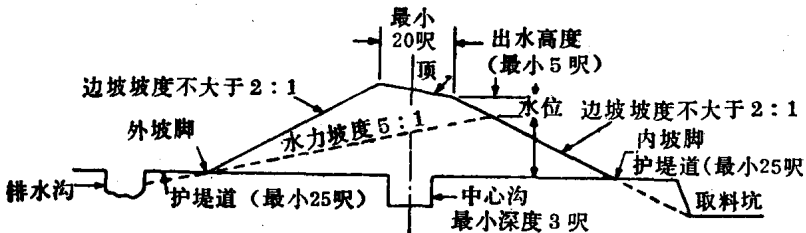


图 6-2 推荐的堤坝最小横断面

图 6-3 表示一个典型的筑有围堤的石膏池系统。后面第一个围堤区已填满石膏，不再使用。中间那块表示当石膏料浆流入收集池的低处时石膏所刻划的流道。石膏料浆通常从排放点以只有约 $1^\circ$ 的休止角向外流动。前面池子中的水（从石膏中倾析出的清液）重新返回系统。

若处理场地有限，常常再从脱水石膏处向上修建围堤，使池身不断抬高。只要围堤建筑得当，这种输送石膏的方法是令人满意的，但是需要用机械的方法对石膏进行再输送，因而料浆的泵



图 6-3 典型的筑有围堤的石膏池系统

送费用就要增加。使用中的围堤有高至100呎者。

在佛罗里达有几个磷酸厂用采完的磷矿矿址处理石膏。典型的改用于石膏处理的开采区示于图6-4。

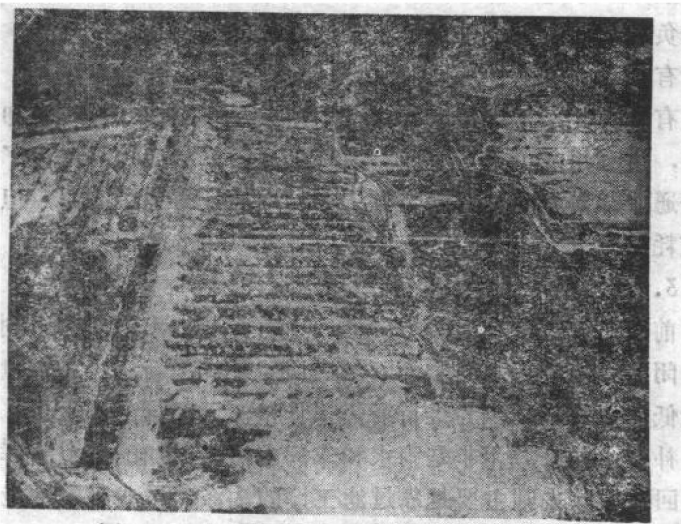


图 6-4 典型的改用于磷石膏处理的废矿区

对于沿海地区，可以允许磷酸厂将石膏排放入海。在这种情况下，磷酸厂的所有废水通常都单程输送并和石膏合并后用泵打到海里。废水中的固体含量一般低于5%，低到足以迅速分散和溶解在海水中。

## 2. 石膏再成浆用水的回收

石膏处理法中的一个重要方面是如何冷却以及再利用与石膏料浆伴存的水。除了有大量工艺用水供应的那些特殊的厂址以外，都有必要把水回收并加以再利用。以一家位于美国南部和配备有浓缩车间的典型磷酸厂（500吨/天）为例，就需要近15,000加仑/分钟的工艺用水。这些水大部份用在大气冷凝器中，在再利用以前必须加以冷却。假若所有工厂废水都拟通过石膏池回路处理的话，则在选择处理池的地点和尺寸时还须另外考虑到冷却的要求。冷却工艺用水所需要的面积在相当大的程度上随所需要的酸蒸发量、反应器料浆冷却的类型、厂址以及其它一些因素而异。有关冷却池的一般问题过去已有讨论<sup>[2~5]</sup>。

将石膏处理和池水冷却结合起来是磷酸厂废液处理方面最普遍的做法；不过，另外在一只分开的池子中用清水来承担大部份冷却负荷的做法也屡见不鲜。分池系统的缺点是投资较高，但优点是较大的灵活性，同时可使场地得到更充分的利用。

有少数几家工厂用冷却塔（用耐酸材料制作）代替冷却池。此外，过程用水可用石灰闭路循环处理，澄清后再将澄清了的水在普通冷却塔中冷却。这个方法亦已成功地得到了采用，但是，石灰耗量十分大，每生产1吨 $P_2O_5$ 高达300磅。

## 3. 废水处理

前面已说过，在大多数磷酸厂中有必要把水重新加以利用并采用闭路系统进行水的循环。加进回路系统的新鲜补充水量应尽可能低，以尽量减少为维持所需操作指标而需排放的水量。

补充水的来源无非是雨水和车间中需要添加的某些新鲜水。水从回路中除去则主要是靠过滤工序的洗涤（被成品酸带走），石膏的水化，池子中沉降出的石膏的夹带水以及池水的蒸发。

位于雨量一般的地区的工厂，只要设计得好，就可以在过程水有净损失的情况下操作。不过还是建议采用中和设备使系统在必要时可以排放，以除去过量的雨水或者降低杂质含量，如果听任杂质含量上升得太高，则会引起工厂设备严重结垢之类问题。排放的水必需中和及澄清，因为它可能含有几千ppm的  $P_2O_5$ 、氟、硫酸钙和其它杂质，如果不加处理就排出，那会污染河道。

图 6-5 表示一个有代表性的池水中和及澄清系统。由于石灰中和操作的费用很大，因而如果能够另外发明一种方法使中和阶段生成有用产品，那是颇有意义的。此外，为改进石灰中和法，近年来正在研究离子交换和其它新技术。

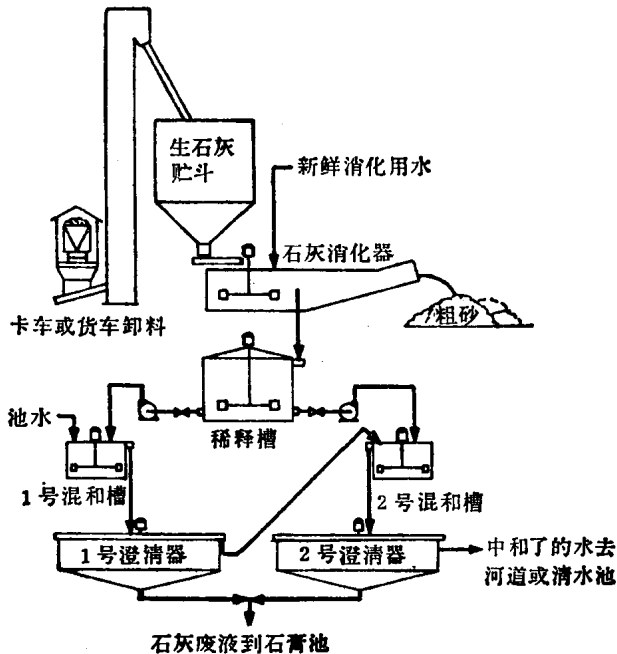


图 6-5 池水中和系统

## 参 考 文 献

1. Florida Phosphate Council, *Recommendations of Sub-Committee for Minimum Standards on Construction and Maintenance of Gypsum Dams*, revised March 1966.
2. J. W. Langhaar, *Chem. Eng.*, 60, 194 (1953).
3. R. F. Thorne, *Power*, 95(9), 86 (1951).
4. B. L. Thomas, *Chem. Eng.*, 67, 129 (1960).
5. R. G. Dressler and A. G. Johanson, *Chem. Eng. Progr.*, 54(1), 66 (1958).

### B、欧洲的做法

哈纳斯·贝杰和威廉·马克

在欧洲，处理石膏的做法与美国有些不同，主要是因为工业区的空地较少，另外还因为磷酸厂的地理位置遵循不同的布局。

由于欧洲可以利用的空地较少，尤其是在工业区，因而把地面用来作为石膏的倾倒场所一般是太浪费了。欧洲没有磷矿，工厂通常不象大多数美国厂家那样建在内地矿山附近，而是建在靠海或海湾处以及河边。由于用水方便，因此无需（至少从水的利用的意义上讲）使水从石膏池中循环出来。工厂位置既然是这样，处理石膏的做法也就是明摆着的——即将其倒进海中。

为写本节内容，作者引用了欧洲18个主要磷酸厂（年生产能力总计超过100万公吨 $P_2O_5$ ）的资料。这些工厂全都用二水物流程生产，其中大多数使用移动盘式过滤机（traveling-pan filters）（带式或回转式）。这类过滤机得到的石膏含水量在25~40%之间。

18个工厂中有10个——相当于上述总生产能力的60%——将石膏丢进海里或海湾中，2个厂丢到潮河中，3个厂将石膏倒在厂内空地上，2个厂利用挖空的地坑，例如废褐煤矿。只有在西德内地的1个厂设有澄清池，重新使用从池子中排出的水，就象美国佛罗里达州的那些厂那样。

各种方法讨论如下，重点放在与每一种方法有关的特殊问题上。

## 1. 丢进海里和河里的处理方法

石膏从过滤机移出以后，用大约10倍数量的水再浆；如果有海水，通常就用海水再浆。料浆随后用泵通过直径至少6吋的塑料管打到海里。如工厂离海边很近，靠料浆自重就能排入海中。

料浆必须保持一定的浓度和流动速率以免管线堵塞。通常采用约10%的固体含量，泵送速率至少6呎/秒。应当防止石膏中半水物含量过高，因为这样会影响过滤性能，而且半水物可能引起管线内部严重结垢。

为使石膏能在海水中迅速溶解，管线的出口端应当安排在能使石膏得到充分分散的地方。在管线的出口附近用喷射的方法使料浆和海水混合，可以加速石膏的溶解，这种方法和将城市污水分散到海水中去的做法大体相同。

在管线入海处，如果那儿的深水、浅水区交界处是一大片小坡度的浅滩，那就会发生一些特殊问题。由于出口端必须远离浅水区之外，管线必定要横跨整个浅滩；另外，为了便于检查，管线一般不埋设在土下。这就需要防止因潮水涨退而引起的漂移。丹麦的丹麦斯沃尔西尔公司过磷酸钙制造工厂(A.S.Dansk Svølsyre of Superphosphat Fabrik)的弗里德里希(Fredericia)工厂解决这个问题的办法是在管线上覆盖特殊结构的钢筋混凝土块将管线固定在海底上。

海水有一个特殊优点，即它是一种比新鲜水好的石膏溶剂（石膏在海水中的溶解度大约为3.5克/升，而在新鲜水中只有2.3克/升左右），这就有可能首先使大量石膏溶解，然后使它成为清液放到海水中去。有关当局有时也是这样要求的，尤其是潮水或潮汐运动不足以满意地分散石膏时更是如此。在这种情况下，就需要加一个中间溶解阶段。瑞典福伦纳德过磷酸钙制造公司(A.B.Förenade Superfosfatfabriken)的朗茨克鲁纳(Landskrona)工厂，已经用图6-6表示的方式实现了这个过程。

含7~10%石膏的海水料浆用泵打到容量约为30,000加仑的



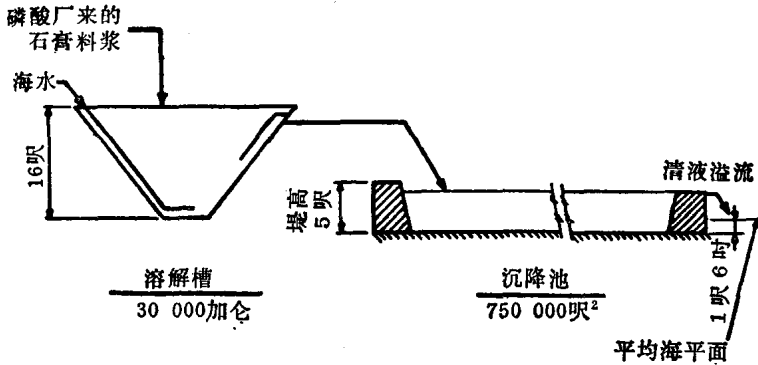


图 6-6 利用中间溶解阶段的石膏处理系统

倒锥形溶解槽中。海水沿切线方向送进该槽（一部份加在料浆表面，另一部份加在靠近槽底处）以保持石膏悬浮。这样大约可以溶解掉三分之一的石膏。料浆从锥形槽流到离厂约 1400 码的澄清池，在此继续溶解，不溶解的物质沉降至池底。饱和石膏的清液再从池子流进海里。由于池底大大低于海面，石膏层总是为水遮盖，不会有固体石膏流进海里。

当工厂位于河边或海湾边，但离岸过远不能使用管线时，可以采用另一种中间处理步骤。荷兰的温特密尔肥料公司 (E.N.C. K. Windmill Fertilizer Works) 的弗拉廷根 (Vlaardingen) 工厂，位于离海岸约 12 哩的一条潮河旁，是用驳船将石膏运到海里的。石膏和卤水组成的料浆用泵从工厂通过架空溜槽系统打进敞口驳船中。石膏容易沉降，过量的水则从船舷溢出，当石膏结晶也开始溢出时，船就装满了。满载的驳船用拖轮拖到出海口，然后打开船底舱闸，将石膏卸出。

图 6-7 中的上幅照片表示在该公司港口中段的专用码头边停泊的驳船。码头长 175 码，两边都可以停泊驳船四艘。溜槽系统全长约 420 码。下幅照片更详细地表示出其中一艘驳船。驳船中央，在其长度方向上有一根带有链条的长杆以开启船底的舱口闸。每艘驳船的容量为 60,000 加仑。