

沉 淀 磷 酸 鈣

浙江省化工研究所編

2.3

燃 料 化 学 工 业 出 版 社

内 容 简 介

这是一本介绍盐酸法处理磷矿生产沉淀磷酸钙的通俗性的小册子。内容主要是叙述国内外盐酸法处理磷矿生产沉淀磷酸钙的概况,包括:生产工艺流程、设备防腐、分析方法、肥效和饲效等。可供沉淀磷酸钙生产工厂中的工人、技术人员参考;也可供农业技术人员、下乡知识青年参考。

本书由浙江省化工研究所乔关根、童传琰、鲍来法、黄毓钟、陈平初等同志执笔写成,初稿经吴宏美同志审阅。

沉 淀 磷 酸 钙

浙江省化工研究所 编

*

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本787×1092¹/₃₂

印张 1¹/₂

字数 29 千字

印数 1—13,200

1974年11月第1版

1974年11月第1次印刷

书号15063·2097(化-194) 定 价 0.15 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。

力求节省，用较少的钱办较多的事。

工业学大庆，农业学大寨，全国学人民解放军，解放军学全国人民。

F061

目 录

一、概论	1
(一) 物理化学性质	1
(二) 制造和用途	3
(三) 国内外生产概况	4
二、生产工艺流程	5
(一) 不去渣不脱氟二段中和流程	6
(二) 不去渣不脱氟一段中和流程	12
(三) 不去渣脱氟二段中和流程	13
(四) 产品的干燥	15
三、主要设备防腐蚀及施工	16
(一) 主要设备防腐	16
(二) 施工简介	18
四、主要原料及成品分析	21
(一) 磷矿石全分析	22
(二) 工业盐酸分析	22
(三) 石灰乳总碱度测定	22
(四) 肥料沉淀磷酸钙分析	23
(五) 饲料沉淀磷酸钙分析	28
五、肥效与饲效	32
(一) 肥效	32
(二) 饲效	41

一、概 论

(一) 物理化学性质

沉淀磷酸钙又名磷酸二钙或磷酸氢钙。通常有两种形式：一种是无结晶水的磷酸二钙 (CaHPO_4)；另一种是含有二个分子结晶水的磷酸二钙 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。它们都是白色粉末状的结晶。但只有二水物中的五氧化二磷是枸溶性^①的，易被土壤酸性溶液和作物分泌的根酸所分解，而为作物吸收，故生产供农业上用的磷酸二钙时，都设法制成二水物结晶。

$\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 体系中，当温度低于 36°C 时二水物是稳定的，高于 36°C 时无水物是稳定的。实际生产中是在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 时沉淀出介稳定的二水物，更高的温度则沉淀出无水物。

二水磷酸二钙在水中的溶解度很小，在不产生水解的情况下， 20°C 时的溶解度为 0.136 克 CaHPO_4 /升，溶液的 pH 为 7.5 。它和水反应水解为磷酸和羟基磷灰石。在一定浓度的磷酸溶液中，磷酸二钙是稳定的饱和固体。

沉淀磷酸钙在干燥时的脱水温度和速度取决于压力、晶体大小和沉淀方法等多种因素。在大气压下，在一小时内二水物加热到 100°C 或更高，则脱水甚为显著。磷酸二钙加热到 175°C 或更高的温度，会脱去化合水而生成无肥效的焦磷酸钙。纯净的磷酸二钙的二水物完全溶解在中性柠檬酸铵溶液

^① 磷肥按可溶性分类可分三种 水溶性磷肥、枸溶性磷肥、难溶性磷肥。枸溶性磷肥是指这类肥料中所含 P_2O_5 绝大部分可溶于 2% 枸橼酸（即柠檬酸）、中性枸橼酸铵、微碱性枸橼酸铵溶液。

中。磷酸二钙的结晶水含量与枸溶率^①关系很大，随着二水物失水量的增加，枸溶率也随之下降，当接近全部变为无水物时，其枸溶率只有48~50%。

表 1 磷酸二钙在柠檬酸液中的溶解度与结晶水变化的关系

固相混合物中结晶水含量，重量%	P ₂ O ₅ 重量 %			固相混合物中结晶水含量，重量%	P ₂ O ₅ 重量 %		
	总含量 A	在柠檬酸铵溶液中溶解量 B	$\frac{B}{A} \times 100$		总含量 A	在柠檬酸铵溶液中溶解量 B	$\frac{B}{A} \times 100$
19.13	53.70	52.15	99.0	11.70	53.22	42.21	79.3
19.11	54.87	51.93	96.4	9.16	53.72	42.53	79.2
18.65	53.58	50.63	94.5	8.26	53.44	40.39	75.6
18.00	53.18	50.87	95.7	6.36	53.79	37.83	70.3
17.03	53.59	50.10	93.5	6.12	53.90	35.32	65.5
16.84	50.60	45.88	90.7	0.91	50.97	30.46	59.8
16.66	53.15	49.53	92.3	0.84	51.74	28.82	55.7
15.38	52.40	48.48	92.5	0.70	53.32	27.98	52.5
12.36	54.95	48.88	89.0	0.60	52.50	25.30	48.2
11.96	55.25	47.95	86.8				

为了避免脱水和生成焦磷酸钙，应在80℃以下干燥。在此温度、数小时内降低柠檬酸铵可溶性的五氧化二磷的含量是不大的。

表 2 加热一小时后二水磷酸钙的失水率

干燥温度℃	60	80	100	105	110	115	120
结晶水损失%	0.5	1.6	15.2	18.9	76.7	99.7	99.7

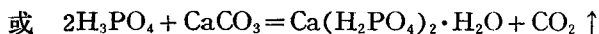
① 枸溶率是指溶解于柠檬酸中的 P₂O₅量占肥料中总的 P₂O₅量的百分数。

工业沉淀磷酸钙是白色或乳蜡色的结晶粉末，含有效五氧化二磷在27~40%之间，吸湿性小，只有在水含量很低（1%以下）时其松散性才良好，当含水量为9%时完全不能撒播。它的体积重量等于0.86~0.87吨/米³。

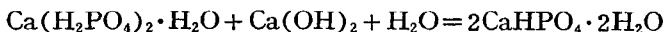
（二）制造和用途

沉淀磷酸钙是由磷酸与石灰乳或石灰石悬浮液作用而制成的。

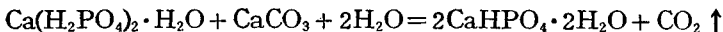
磷酸与石灰乳（主要成份为氢氧化钙）或石灰石（主要成份为碳酸钙）悬浮液作用，先生成磷酸一钙



磷酸一钙继续与石灰乳或石灰石悬浮液作用，生成二水磷酸二钙沉淀



或



磷酸可以采用热法磷酸或萃取磷酸，一般多采用萃取磷酸。

萃取磷酸可以分别用硫酸、硝酸或盐酸分解磷矿制得。

用硫酸分解磷矿制得的萃取磷酸为原料，用石灰乳或石灰石悬浮液中和时，同时生成的杂质是二水硫酸钙沉淀，将混入成品磷酸二钙中会降低成品的质量。同时，用硫酸分解磷矿制得萃取磷酸，是制造高浓度水溶性磷肥的原料，如用于制造磷酸二钙颇不合算。

至于硝酸分解磷矿制得的萃取磷酸，虽然只有少量不溶性杂质沉淀生成，但硝酸价格高，而且可用于制造氮磷复合

肥料，因而并不用来制造单一的磷酸二钙肥料。

所以，用盐酸分解磷矿制得的萃取磷酸，更适合于制取磷酸二钙。但所用盐酸应该价格十分低廉，最好采用某些工业的副产盐酸或废盐酸。

沉淀磷酸钙作为肥料具有许多优点：有效 P_2O_5 浓度高，对于各种土壤和各种作物具有与过磷酸钙相同的农业化学效果，将沉淀磷酸钙施用于酸性土壤能降低土壤的酸度。沉淀磷酸钙是中性的，所以不损坏包装物。它适于制备混合肥料及复合肥料。它存在于硝酸法氮磷复合肥料和氨化过磷酸钙中。沉淀磷酸钙与过磷酸钙、磷铵等水溶性磷肥相比，它是枸溶性的迟效肥料。沉淀磷酸钙成本比较高，它作为肥料用的量不大，作为肥料用的沉淀磷酸钙在国外的产量并不大。

沉淀磷酸钙除用作肥料外，纯净的可用作动物的辅助饲料（国外用作动物辅助饲料所占比重大）。但用作动物饲料的磷酸二钙中氟、砷和重金属等对动物有毒害的杂质含量必须极微。

沉淀磷酸钙有良好的洁齿作用，而且化学性质稳定，近年来牙膏中的碳酸钙已逐渐为沉淀磷酸钙所代替。

（三）国内外生产概况

早在1867年英国惠氏即提出使用盐酸从磷矿和兽骨中生产的沉淀磷酸钙可作肥料和饲料。当时大部分是以盐酸分解骨粉来制取的，到二次大战前欧洲几个国家仍在生产，作为骨胶生产的副产品，用作饲料。由磷矿加工制取沉淀磷酸钙只有小规模的生产，且往往用副产盐酸来制造。大量生产沉淀磷酸钙并用作饲料还是五十年代的事。

盐酸法处理磷矿制取沉淀磷酸钙的流程一般是不去渣不

脱氟两段中和流程，或是去渣脱氟的两段中和流程。

我国也开展了盐酸法分解磷矿制沉淀磷酸钙的研究工作和生产。目前的生产流程大多采用不去渣不脱氟一段中和的简易流程，成品全部用作肥料。个别厂采用不去渣不脱氟的两段中和简化流程以生产饲料沉淀磷酸钙为主，同时副产肥料沉淀磷酸钙。此外，硫酸法萃取磷酸两段中和制取肥料和饲料沉淀磷酸钙亦有工厂生产。国内以兽骨为原料，生产动物胶的几个工厂一般同时都副产饲料沉淀磷酸钙。

随着有机氯工业和农药工业的发展，特别是农业和畜牧业的发展，对饲料沉淀磷酸钙的需要将越来越大。利用废盐酸或副产盐酸生产沉淀磷酸钙，既解决了工业上“三废”的危害，又生产了高浓度磷肥和动物饲料添加剂支援农业生产。我们认为沉淀磷酸钙的生产将会得到更大的发展。

二、生产工艺流程

盐酸法生产沉淀磷酸钙随着对产品的要求不同，可以采用不同的生产工艺流程。国内采用的有三种流程：（1）不去渣不脱氟二段中和流程，生产肥料和饲料；（2）不去渣一段中和流程，生产肥料；（3）不去渣脱氟二段中和流程，生产肥料和低氟饲料。第一种流程，具有流程简易的特点，同时生产肥料和饲料。饲料含氟量在0.3%以下，虽然它的含氟量稍为高一些，但在目前动物喂用沉淀磷酸钙的量在总的植物饲料中是不会高的，氟含量尚不致于超过饲料总量的0.014%而使动物受毒。第二种流程最为简易，具有设备简单、投资少、上马快的优点，但不能获得饲料。第三种流程，可以生产含氟量在0.2%以下的低氟饲料，但生产流程和操作控制较前面二个流程复杂。

1. 生产流程概述

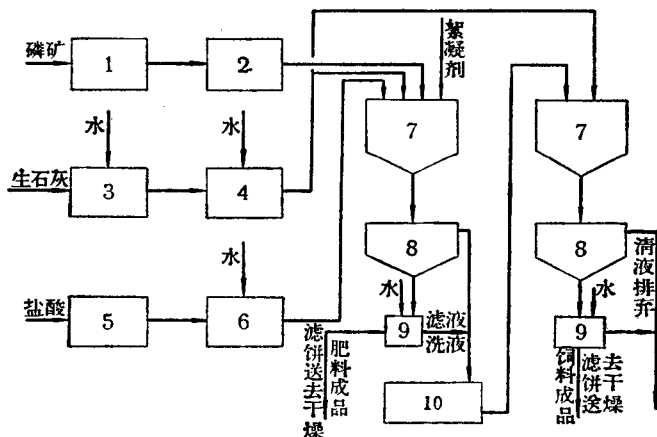


图 1 不去渣不脱氟二段中和生产流程示意图

1—鄂式破碎机; 2—球磨机; 3—化灰槽; 4—配灰槽; 5—盐酸贮槽;
6—配酸槽; 7—萃取中和槽; 8—沉降槽; 9—离心机; 10—母液贮槽

在萃取中和槽中，先加入一定量的盐酸，启动搅拌器，加入经过计量并粉磨到一定细度的磷矿粉进行萃取反应。萃取反应完成后，加入配制好的石灰乳或石灰石粉悬浮液进行一段中和，中和到一定的pH值将料浆放入沉降槽或在萃取中和槽内停止搅拌，进行沉降。澄清液流入母液贮槽，稠浆通过离心过滤及洗涤，滤饼经干燥即为成品肥料沉淀磷酸钙。滤液及洗液流入母液贮槽与澄清液合并。将母液贮槽内溶液，用泵送入另一萃取中和槽，加入石灰乳进行二段中和。这二段中和不宜用石灰石粉悬浮液，因为反应很慢。中和到

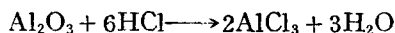
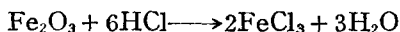
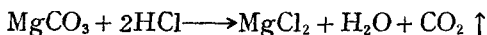
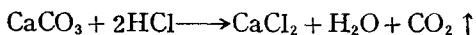
一定pH值，料浆进行沉降增稠，清液排弃。稠浆离心过滤，洗涤，滤饼经干燥即为成品饲料沉淀磷酸钙。滤液和洗液排弃。

2. 生产条件的选择

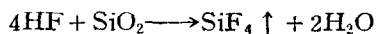
(1) 萃取反应 磷矿的主要成分氟磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ，加入盐酸后发生如下反应：



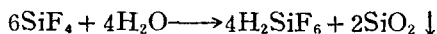
磷矿中含有的其它杂质，同时也发生下列反应：



磷矿分解生成的氟化氢，大部分与磷矿中的二氧化硅反应生成四氟化硅：



生成的四氟化硅，少量逸出，大部分又发生水解反应，生成氟硅酸，留在溶液中。



用盐酸分解磷矿，必须使磷矿较快的分解完全，即高的萃取率和低的盐酸消耗量。在生产中对萃取反应的条件，加以必要的控制。各种不同的磷矿由于结构、组成不同，盐酸对它的分解难易的程度也各不相同。在生产中要针对不同矿种选择操作条件。

盐酸的用量、盐酸的浓度和反应温度，对能否获得高的磷矿萃取率以及缩短反应时间，都有较大的影响。

盐酸用量按磷矿中所含总氧化钙计算为理论用量。盐酸理论用量的计算公式如下：

$$\text{盐酸理论用量} = \frac{\text{磷矿粉重量} \times \text{磷矿中总CaO} \times 73/56}{\text{HCl克/升(盐酸体积浓度)}} \text{升}$$

般盐酸的用量在理论量的100~110%范围内。例如：越南磷矿用20%浓度的盐酸，用量为110%，萃取率能达98%；四川某磷矿，用20%浓度，盐酸用量为100%，萃取率可达98%以上。过低的盐酸用量会降低磷矿的萃取率，过高的盐酸用量对提高萃取率效果不显著，而使所得萃取液——磷酸中过剩盐酸增多，在中和时相应地增加了石灰乳（或石灰石粉悬浮液）的耗量，增加了生产成本。但对容易分解的磷矿，例如摩洛哥磷矿，盐酸用量可低于理论量，而获得较高的萃取率。

盐酸的浓度对分解速度和盐酸的用量都有直接的影响。

表 3 盐酸浓度对磷矿萃取率的影响

磷 矿	盐酸浓度 %	盐酸用量 %	反应时间 分	萃 取 率 %
四川某矿	10	112	120	98.2
	15	100	60~90	98.0
	20	100	30	98.0
广西某矿	10	100	10	93.9
	15	100	10	98.0
	20	100	10	98.4

表3所列数据，充分说明盐酸浓度对磷矿萃取率和分解速度有较大影响。生产中以采用浓度15~20%的盐酸为宜。浓度过低的盐酸不仅增加酸用量，延长反应时间和增加动力消耗，而且由于反应时间的延长，增加了磷矿中Fe、Al等杂质的萃取率。浓度过高的盐酸，会生成磷酸和氯化钙的复盐沉淀，而且酸雾增大不利于操作工人的身体健康，加剧设

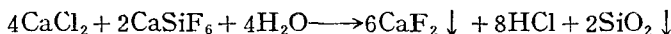
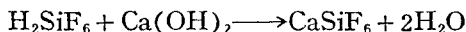
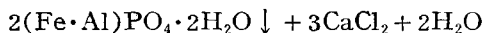
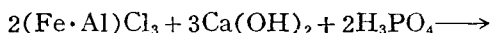
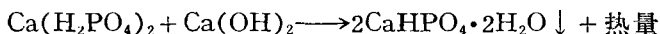
备腐蚀。

反应温度虽然对磷矿的分解速度有较大的影响，但生产中一般不作专门调节。盐酸分解磷矿是一个放热反应，物料由于反应热其温度会自动升高。我国南北方及冬夏季温差较大，在严寒季节为保证磷矿分解完全，可适当延长萃取反应时间；在炎热季节中，由于萃取温度较高将影响成品的质量（枸溶率下降），必要时可在萃取反应结束后，加入冷水降低温度。

磷矿粉的细度主要取决于磷矿的性质。难分解的磷矿需要通过80目，容易分解的通过40目就可以。太粗的矿粉会影响分解的完全，而且对反应槽的防腐层磨损严重。

磷矿石的粉磨，一般采用干式球磨，但粉尘很大。为了保护工人身体健康，可改用湿磨，矿浆直接加入萃取中和槽。

（2）一段中和反应 盐酸分解磷矿得到的萃取液中，除了磷酸、氯化钙以外，尚有铁、铝、氟硅酸盐和少量游离盐酸等。杂质含量的多少取决于磷矿的组成及分解条件。当用石灰乳中和时，发生如下反应



在用石灰乳中和时，氟硅酸大部分形成 CaF_2 沉淀。氯化钙沉淀颗粒很细，一段中和料浆沉降时 CaF_2 不能全部沉下，而且在过滤时也有 CaF_2 细粒穿过滤布进入滤液，所以

在进行二段中和时溶液中含有一定量的氟。为了保证二段饲料沉淀磷酸钙含氟量小于 0.3%，二段中和前溶液中必须保持 P_2O_5/F 比大于 140，在生产中为了保证饲料的质量，肥料与饲料的比例必须严格控制。

在用石灰乳中和时，石灰乳的理论用量按下式计算：

$$\text{石灰乳理论用量} = \frac{\text{磷矿粉重量} \times \text{矿中 } P_2O_5\% \times 112/142}{\text{CaO克/升(石灰乳浓度)}}$$

表 4 肥料与饲料的比例（四川某磷矿）

石灰乳 浓 度 %	石灰乳 用 量 %	加石灰 乳时间 小时	一段 P_2O_5 沉淀率 %	一段 中和 pH	二 段 沉 淀			F/P_2O_5	二段 中和 pH
					全 P_2O_5 %	有效 P_2O_5 %	F %		
8.32	60	1.5	21.0	1.7	40.07	40.07	0.31	1/129	4.2
8.22	65	1.5	32.0	1.8	40.98	40.98	0.26	1/158	4.2
8.64	80	2	58.13	2.0	39.69	39.69	0.25	1/158	4.7
8.50	90	2	78.07	2.4	39.76	39.76	0.29	1/137	4.0

当石灰乳的用量大于 50% 时，石灰乳用量每增加 5%， P_2O_5 的沉淀率约增加 10%，pH 值也随之增加。表 4 所列四川某磷矿盐酸分解后，肥料与饲料的分配比例，说明控制这一比例对饲料含氟量的重大影响。一段中和 P_2O_5 的沉淀率过低或过高都会引起二段饲料含氟量不合格。在生产中通常控制一段 P_2O_5 沉淀率 40~60%，即肥料与饲料比在 4:6~6:4 的范围内。

一段中和时，常发现肥料沉淀磷酸钙构溶率低。肥料与饲料分配比较小时，肥料中 P_2O_5 含量就较低。此外，中和时石灰乳的浓度、温度和反应时间对构溶率也有较大影响。

一段中和时，反应放出热量，使料浆温度大约升高 10°C 。中和反应温度高于 50°C ，沉淀磷酸钙($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中的结晶水开始失去，变为非构溶性的无水物 CaHPO_4 。气温在 30°C 以上时，由于萃取中和反应使料浆温度升高，引起构溶率下降，必要时应降低料浆温度，如加入深井水或降低石灰乳浓度等。

石灰乳浓度以 CaO 80 克/升左右为宜。高浓度的石灰乳容易引起包裹现象或局部过碱，生成氟磷灰石，使构溶率下降。石灰乳应该充分消化，并通过 100 目筛。粗颗粒石灰的存在，同样会造成构溶率的下降。

石灰乳与磷酸的中和反应是很快的。在生产中石灰乳加入速度太快和搅拌强度不够都会引起包裹、局部过碱和温度升高，造成肥料成品构溶率下降。石灰乳加入的时间以 $1\sim 2$ 小时为最佳。石灰乳加完后，应继续搅拌 $10\sim 30$ 分钟，使反应完全。

一段中和料浆液固比比较大，为提高沉降速度并保证二段饲料的质量，在中和完毕后加入絮凝剂聚丙烯酰胺 0.01% 的稀溶液，使沉淀磷酸钙和 CaF_2 沉降，保证一段溶液的 $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比，同时增稠了料浆，提高离心机的过滤能力。聚丙烯酰胺用量以 $4\sim 5\text{ppm}$ 为好，每 100 公斤磷矿约加 35 公斤 0.01% 溶液。加入时间 5 分钟，沉降 2 小时。随着气温的升高，沉降时间尚可缩短。

一段和二段中和后溶液中含有大量的 CaCl_2 。成品中含有 CaCl_2 会使成品吸潮结块。在过滤时必须用水洗涤滤饼 $2\sim 3$ 次，以保证成品中含氯量小于 2% 。

(3) 二段中和反应 用石灰乳继续中和清晰的一段溶液至一定 pH 值。为了使溶液中 P_2O_5 沉淀完全，同时使二段料

浆的过滤性能良好和产品的色泽合格，二段中和的 pH 控制在 4~4.5 较为适宜。pH 低于 4，磷沉淀不完全，磷损增大；pH 过高使饲料成品变黄，同时过滤性能显著恶化。

二段中和所用的石灰乳与一段中和相同，石灰乳加入的速度可略快。二段中和的料浆沉降较快，勿需再加入絮凝剂。沉降 0.5~1 小时即可过滤。

(二) 不去渣不脱氟一段中和流程

这是最简易的生产肥料沉淀磷酸钙的流程，见流程示意图。

磷矿用盐酸分解后，用石灰乳中和到一定 pH 值，使 P_2O_5 沉淀完全，随后过滤、洗涤和干燥。

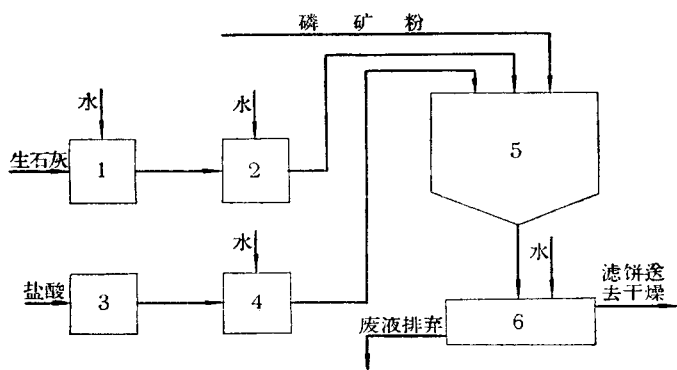


图 2 不去渣不脱氟一段中和生产流程示意图

1—化灰槽；2—配灰槽；3—盐酸贮槽；4—配酸槽；5—萃取中和槽；
6—离心过滤

在中和时 pH 的控制较为重要，pH 值在 4 左右时溶液中 P_2O_5 基本沉淀完全，肥料成品构溶率在 90% 以上。pH 值大于 4 则构溶率显著下降，pH 值小于 4， P_2O_5 沉淀不完全，磷

损较大。中和时石灰乳的浓度和中和温度的控制与二段中和流程相同，但是中和反应时间应适当延长。石灰乳的加入应该先快后慢，开始石灰乳可以加得快些，当 pH 到达 2.5 以后应缓慢加入。中和时间过短，加石灰乳速度过快，不仅引起包裹和局部过碱造成枸溶率下降，而且肥料成品在堆置过程中枸溶率也有退化现象。

中和剂也可采用 200 目左右的石灰石粉的悬浮液，它的优点是成品枸溶率较石灰乳中和的为高（可达 97%），沉淀晶体也较大，过滤较易。中和反应时间比石灰乳法要长，一般需 6 小时左右。采用石灰石粉悬浮液作为中和剂，中和槽的容积要比石灰乳法大。

（三）不去渣脱氟二段中和流程

本流程建立在不去渣不脱氟二段中和流程的基础上，为了获得低氟饲料沉淀磷酸钙（ $F < 0.2\%$ ），在盐酸分解磷矿后先进行脱氟，而后进行一、二段中和。脱氟方法有：加入食盐 NaCl 使氟硅酸生成氟硅酸钠除去，另一种是用磷矿粉（或骨渣等）进行脱氟。

食盐脱氟是在盐酸分解磷矿后，残渣不分离即按每升料浆 40 克食盐量加入工业食盐进行脱氟，因为料浆中 NaCl 浓度为 4% 时氟硅酸钠（ Na_2SiF_6 ）溶解度最小，再加入絮凝剂，沉降后分离出脱氟磷酸。稠浆经压滤、洗涤，残渣排弃。脱氟磷酸按肥料与饲料比 50:50 进行一、二段中和，所得肥料成品含有效 $\text{P}_2\text{O}_5 > 38\%$ ，枸溶率 $> 96\%$ ，饲料中氟含量在 0.2~0.15%。由于食盐用量大，脱氟效率低，饲料的产率提高不多，所以这里不作详细介绍。

下面叙述用磷矿粉脱氟流程。