

硝酸磷肥

上册

〔苏联〕M.H. 纳比耶夫著

化学工业出版社

TQ442

3/1

硝 酸 磷 肥

上 册

硝酸处理磷矿的理论基础

[苏联]M.H.纳比耶夫 著

孙 倂 丁德承 陈明磊 译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书译自苏联乌兹别克科学院化学研究所М.Н.纳比耶夫的专著《АЗОТНОКИСЛОТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТОВ》1976年增补第二版。

本书比较全面地论述了硝酸处理磷矿的化学、物理化学分析以及硝酸磷肥生产过程原理、生产工艺和有关农业化学和技术经济等方面的内容。

本书分为上下两册,上册讲述硝酸处理磷矿过程的原理,下册介绍生产工艺流程等,并附全书参考文献。

本书译稿由化工部化肥工业研究所刘自强、蔡孝裁审校。

本书可供从事化学肥料研究、设计和生产的技术人员阅读,也可供大专院校有关专业师生参考。

М.Н.НАБИЕВ

АЗОТНОКИСЛОТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТОВ

ТОМ I

Теоретические Основы Азотнокислотной

Переработки Фосфатов

Издательство «ФАН» Узбекской ССР Ташкент—1976

硝 酸 磷 肥

上 册

硝酸处理磷矿的理论基础

孙 侔 丁德承 陈明磊 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

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 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $11^{1/2}$ 字数304千字印数1—2,450

1980年9月北京第1版1980年9月北京第1次印刷

书号15063·3229定价1.40元

译者说明

此书的特点是在原理方面叙述比较深入，引用文献资料较全，提供了一些欧美科技书刊上不易得到的试验数据；并且，作者所在的乌兹别克科学院大部分研究工作以卡拉塔乌磷块岩为原料，而这方面的资料对于我国的研究、教学、设计和生产都有一定的参考价值。本书的缺点是对苏联磷矿及硝酸磷肥生产的特定情况叙述过多，在一定程度上影响了关于世界硝酸磷肥生产全貌的反映。另外，个别章节内容也较为陈旧。因此，我们在翻译过程中对原书作了必要的删节。例如，上册第一章第四节“乌兹别克斯坦磷块岩”全部删去；下册第十一章“冷冻法硝酸磷肥生产工艺”，予以重新改写，以敷国内工作所需。

本书翻译过程中，曹光华同志提出了许多宝贵意见，谨此致谢。

译者

一九七九年六月

序 言 (摘录)

天然磷酸盐通常和各种含倍半氧化物、镁以及硅酸等化合物的矿物结合存在。在硫酸处理磷矿生产重过磷酸钙、普通过磷酸钙和磷酸铵时，硫酸仅用于分解磷矿，而生成的硫酸钙是废渣。通过热法处理磷矿加工成磷酸，可以保证获得高浓度肥料，但耗电量较大。

工业上在用硫酸生产过磷酸钙和磷酸铵的同时，通常还使氨和硝酸相互作用生产硝酸铵形态的氮肥。在用硝酸处理磷矿时，硝酸的活性氢离子用于分解磷矿，阴离子则留于成品中作为所需要的含氮组分。因此，硝酸处理磷矿的方法可以得到含有必要氮素的氮磷肥料，无需消耗硫酸、电力和焦炭。采用硝酸处理磷矿的方法，在一个工艺过程中联合生产氮肥和磷肥，可以作为最充分地综合利用化学反应物的一个实例，这对于有效利用磷矿资源，大大降低磷肥的成本具有重要意义。

И. H. 普略尼什尼柯夫^[6]和Э. B. 勃里茨盖^[7]早在 1908 年就指出了硝酸处理磷矿的前途。但是，对这个领域开展系统研究只是在三十年代才开始，这是由于当时合成氨生产的发展，保证了工业有足够数量的廉价硝酸可供使用。

世界各国在这个领域内都进行了大量化学、物理化学以及工艺方面的研究。在苏联，肥料和杀虫杀菌剂科学研究所和国立氮素工业研究所的С. И. 沃里福科维奇^[5, 8~27]，列宁格勒工艺研究所的М. Е. 波任和В. А. 科佩列夫^[28~62]以及其他^[63~65]都做了大量工作。乌兹别克科学院化学研究所肥料化学与工艺研究室的纳比耶夫主要进行了硝酸处理磷矿的综合研究。

本书作者对硝酸处理磷矿生产固体、液体复合肥料的问题给予了最大的注意。硝酸处理磷矿生产固体肥料时，在加工方法上

会遇到下列两个方面的困难，应该把我们的注意力引导到这个问题上来。

第一，磷矿含有大量钙盐和镁盐，因此在用硝酸分解磷矿所得的产物（通过中和的方法）加工成为固体肥料时会生成不能为作物吸收的无效磷。硝酸钙或硝酸镁残留物则对肥料的物理化学性质产生不良影响。

第二，用普通稀硝酸分解磷矿所得的产物在用氨或其他中和剂中和时，生成的料浆难以进一步处理。不经蒸发和干燥直接制取干燥产物，只靠中和过程放出的热量是不够的。

若不生产固体复合肥料而改为生产液体复合肥料，则上述困难可以完全消除。此时，除了硝酸处理磷矿的主要优点外，还可以加上液体肥料所具有的优点。

液体复合和单一肥料的生产过程不象固体肥料那么复杂，因为生产液体肥料时有些工艺过程如蒸发、结晶和干燥等可以取消。制得的肥料成品既不需要用袋包装，也不需要繁重的装卸操作。

除此以外，液体肥料和许多固体肥料不同，不存在结块、吸湿和爆炸等问题。

液体肥料可以准确计量。微量元素、植物生长刺激素、除莠剂和杀虫剂也可以加入液体肥料中一起施入土壤。

有关的文献资料和作者自己的研究，首次汇总于1957年出版的专著《硝酸磷肥》一书中，并已经受了时间的考验^[68]。作者对液体肥料体系的综合研究给予了很大的注意。关于通过硝酸处理磷矿生产液体复合肥料过程的化学、物理化学、工艺、农业化学以及经济方面的研究则汇总于《硝酸分解磷矿生产液体复合肥料СУМ-У-ЖК》一书中^[69]。在过去十九年里，硝酸分解磷矿的化学、物理化学以及工艺领域内的研究，无论在数量上还是质量上又有了很大的进展。

硝酸处理磷矿问题的紧迫性，新文献资料的大量发表，以及作者及其同事们积累起来的试验资料，使得有可能汇总和出版本

专著的增补第二版。

本专著分为上下两册。上册叙述硝酸处理磷矿过程的原理，下册介绍它的工艺流程。

上册中关于氮磷钾肥料制取过程的化学和物理化学问题占有相当大比重。

下册还包括了制取含微量元素、杀虫剂、植物生长刺激素的其他复合肥料的工艺，硝酸处理磷矿过程设备的选择，农业化学试验的结果，以及用这种方法制取某些新型肥料经济效果的确定。

我们坚信硝酸处理磷矿的方法有发展前途。因此，在叙述和汇总研究结果时，有意识地稍微偏离了专著的传统形式，并不局限于讨论一些基本的试验结果；在许多场合下我们还提供了详细的材料，希望它们对推广这个比较先进的方法有所裨益。

目 录

译者说明

序言

第一篇 硝酸处理磷矿过程的化学反应机理和 物理化学分析

第一章 磷矿	1
第一节 希宾磷灰石.....	1
第二节 磷块岩的一般特征.....	5
第三节 卡拉塔乌磷块岩.....	7
第四节 其他地区的磷块岩矿床.....	9
第五节 工业对磷矿的要求.....	9
结论	13
第二章 硝酸处理磷矿过程的化学反应机理	16
第一节 硝酸分解磷矿的化学反应机理	16
第二节 硝酸和硫酸或磷酸的混酸以及在有铵、钾、 钠的硫酸盐存在下分解磷矿的化学反应机理	18
第三节 硝酸和磷酸分解磷矿和氯化钾的化学反应机理	19
第四节 用氨中和磷矿的硝酸分解液的化学反应机理	20
第五节 用石灰石中和磷矿的硝酸分解液 的化学反应机理	21
第六节 用含有二氧化硫的氨气中和磷矿的硝酸分解液的 化学反应机理	22
结论	22
第三章 硝酸处理磷矿的物理化学分析	24
第一节 $\text{Ca}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ 体系	24
第二节 $\text{Mg}^{2+}-\text{H}^+-\text{NH}_4^+-\text{NO}_3^--\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系.....	49
第三节 $\text{K}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{H}^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{NO}_3^--\text{H}_2\text{O}$ 体系.....	61
第四节 含尿素体系的物理化学分析	75

第五节 肥料各组分的物理化学研究	91
结论	137

第二篇 硝酸分解磷矿过程的研究

第四章 硝酸分解磷矿过程中各种影响因素的研究

第一节 硝酸浓度和用量对磷矿中 P_2O_5 提取率的影响	139
第二节 温度对磷矿中 P_2O_5 提取率的影响	145
第三节 硝酸分解磷矿过程的动力学	147
第四节 硝酸分解磷矿时的热效应	154
第五节 煅烧对磷矿中 P_2O_5 提取率的影响	157
第六节 磷块岩粉碎度和反应物搅拌强度对 磷块岩中 P_2O_5 提取率的影响	161
第七节 天然磷矿中杂质组分分解的动力学	166
第八节 在硫酸钾和硫酸铵存在下用硝酸分解磷矿	173
结论	183

第五章 硝酸分解磷块岩的酸不溶物组成、

特性和分离方法

第一节 硝酸分解磷矿所得酸不溶物的化学 组成和粒度组成	185
第二节 在沉降设备中酸不溶物的分离	195
第三节 在各种类型过滤机中酸不溶物的分离	201
第四节 在离心力场中酸不溶物的分离	212
第五节 各矿区磷块岩中酸不溶物的化学组成、 粒度组成及其分离	216
结论	219

第六章 从磷矿的硝酸分解液中分离钙离子

第一节 用冷冻的方法从磷矿的硝酸分解 液中以硝酸钙形态分离钙离子	221
第二节 用引入氨和二氧化碳或石灰石的方法 从磷矿的硝酸分解液中分离钙离子	230
第三节 用硫酸钠、硫酸钾和硫酸铵从磷矿的硝 酸分解液中分离钙离子	231

第四节	用硝酸和硫酸的混酸分解磷矿	236
第五节	用硫酸和硝酸的混酸分解卡拉塔乌磷块岩 过程的研究以及用再浆法提高溶液的浓度	242
第六节	用含二氧化硫气体从磷矿的硝酸 分解液中分离钙离子	251
第七节	用硝酸和磷酸的混酸分解磷矿	254
第八节	用离子交换法从磷矿的硝酸分 解液中分离钙离子	254
第九节	用腐植酸铵固定磷矿硝酸分解液中的钙离子	264
结论		272
第七章	磷矿的硝酸分解液中氟化合物和稀 土元素的分离	274
第一节	磷矿分解时氟的相间分配	274
第二节	从磷矿的硝酸分解液中氟以 Na_2SiF_6 形态析出	276
第三节	Na_2SiF_6 在磷酸、硝酸水溶液中和含 Ca、Mg、Fe、Al 盐溶液中的溶解度	279
第四节	从磷矿的硝酸分解液中析出稀土元素磷酸盐	289
结论		292
第八章	利用氮的氧化物、浓硝酸和浓磷酸提高磷 矿的硝酸分解液的浓度	294
第一节	在常压下用磷矿的硝酸分解液吸收氮的氧化物	294
第二节	在 6 大气压下用磷矿的硝酸分 解液吸收氮的氧化物	300
第三节	在磷矿硝酸分解液各组分存在下直接合成硝酸	305
第四节	添加浓硝酸和浓磷酸提高磷 矿的硝酸分解液酸度	309
结论		314
 第三篇 将磷矿的硝酸分解液加工成肥料过程的研究		
第九章	用氨中和磷矿的硝酸分解液过程的研究	315
第一节	磷矿的硝酸分解液的某些物理化学特性	320
第二节	硝酸的浓度和用量对氨化过程中 P_2O_5 退化率的影响	323

第三节	氨用量和磷矿的硝酸分解液的初始 温度对 P_2O_5 退化率的影响·····	327
第四节	用气氨中和磷矿的硝酸分解 液时最高温度的测定·····	329
第五节	用气氨中和磷矿的硝酸分解液时析 出固相的特性·····	330
第六节	用气氨中和磷矿的硝酸分解液所获料 浆的粘度和密度·····	332
第七节	用气氨中和磷矿的硝酸分解液时料浆的 真空蒸发及其沸点和结晶温度的测定·····	333
第八节	磷矿的硝酸分解液经氮的氧化物和磷酸 提浓后用气氨进行喷雾法中和·····	336
第九节	磷矿的硝酸分解液用气氨进行流态化法中和·····	339
结论	·····	357

第一篇 硝酸处理磷矿过程的化学 反应机理和物理化学分析

第一章 磷 矿

有工业价值的磷矿有两种类型：磷灰石和磷块岩。

磷灰石——地壳中的磷资源，系结晶结构的火成岩。有工业价值的磷灰石矿区罕见。著名矿区中最大的一个位于苏联境内科拉半岛的希宾山。

磷灰石主要以杂质形式散布在大量的火成岩中，并成为形成沉积磷酸盐的原始物质。

磷块岩——沉积磷酸盐，主要由海洋干涸而逐渐积累所形成。

苏联的磷块岩矿区包括不同地质年代和各种地质构造条件下形成的各种类型的磷块岩矿，而这些条件对于磷块岩的矿物学组成、结构以及整个外观都有影响。

由于有工业价值的磷矿贮量有限，因而植物的磷营养问题将逐年趋向尖锐。显然，利用迄今认为不符标准的贫磷矿生产磷肥的时刻已经到来。在这方面，研究低品位磷块岩加工为肥料的化学和工艺学以及研究使非有效形态的磷化合物能为土壤吸收的途径始终是很迫切的任务。同理，必须合理利用磷矿，不适当地把未经化学加工的磷块岩就直接作为肥料。也必须予以注意。

第一节 希宾磷灰石

磷和其它元素化合形成156种以上的单体矿物——形形色色

的正磷酸盐。其中绝大部分在自然界中极其稀少。只有组成中含有所谓磷灰石基（氟磷灰石，羟基磷灰石，细晶磷灰石，氟钠磷灰石）^[70]的磷灰石和磷块岩具有工业价值，可以作为生产元素磷及其化合物（大部分为无机肥料）的原料。

磷灰石型的络合物以六方双锥晶型结晶，空间群 $C6_{3/m}$ ^[71]的晶胞。大小平均为 $a_0 = 9.40 \text{ \AA}$ 和 $C_0 = 6.88 \text{ \AA}$ 。

该型化合物的化学式以 $3M_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ 表示，式中 M 是 Ca^{++} ，而 X 是氟、氯、羟基 (OH^-)。分子的磷酸盐部分组成中的钙可为锶、锰、钠、钾、稀土元素（特别是铈）及其它元素类质同晶取代，阴离子 $(PO_4)^{-3}$ 则可为 SO_4^{-2} ， SiO_4^{-4} ， AsO_4^{-4} 所取代。

磷灰石矿主要是钙氟磷灰石 $[Ca_{10}F_2(PO_4)_6]$ ，少量为羟基磷灰石 $[Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6]$ 及其它形式的类质同晶体。磷灰石矿的杂质矿物有：霞石 $(Na, K)AlSiO_4 \cdot nSiO_2$ ，辉石—霓石 $NaFe(SiO_3)_2$ ，钛铁矿 $Fe_3O_4 \cdot FeTiO_3 \cdot TiO_2$ ，钛铁矿 $FeTiO_3$ ，楣石 $CaTiSiO_5$ ，长石等^[72]。

矿石中的氟磷灰石以半透明不规则结晶形态存在，微呈绿和黄绿色。磷灰石由巨大的结晶颗粒构成，特征为不具有分散性和微孔性。

磷灰石的比重在 $3.18 \sim 3.41$ 范围内。莫氏硬度为 5。氟磷灰石的熔融温度为 1660°C ，氯磷灰石为 1530°C 。磷灰石精矿的热容为 $0.187 \text{ 卡/克} \cdot \text{度}$ ，标准生成热 28 千卡/克分子 ，磷灰石精矿的假比重为 $1.5 \sim 1.8 \text{ 吨/米}^3$ 。

所有著名的磷灰石矿按其起源可分为三种类型^[73-75]：

1. 岩浆侵入形成的富磷岩浆喷射矿（希宾矿，瑞典的拉拔莱基亚矿）。

2. 岩浆在地壳深处变冷时析出气体形成的气成矿矿床（挪威南部的矿床）。

3. 伟晶花岗岩矿脉矿床系由磷灰石与其它矿物一起从剩留的伟晶花岗岩熔体中形成（加拿大矿）。

除此以外，在磷灰石矿床中还存在不与磷灰石共生的霞石、

铁矿、钛磁铁矿（叶诺-柯芙道尔矿）和云母。

表 1 科拉磷灰石某些样品的化学组成，重量%^(78~82)

组 份	I	I	III	IV
P ₂ O ₅	40.95	40.80	38.33	40.57
As ₂ O ₅	0.00028	0.00018	0.00007	0.00016
V ₂ O ₅	—	0.001	—	—
SiO ₂	0.41	0.26	1.55	0.21
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	0.001	0.001	0.001	—
ΣIn ₂ O ₂	1.19	0.80	3.22	1.75
Fe ₂ O ₃	0.10	0.08	0.12	0.12
Al ₂ O ₃	0.19	0.12	0.34	0.10
CaO	52.51	53.17	42.38	47.70
SrO	2.51	1.75	11.42	6.69
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.12	0.08	0.05	0.10
MnO	0.05	0.01	0.05	0.03
Na ₂ O	0.14	0.30	0.13	0.36
K ₂ O	0.08	0.08	0.07	0.04
H ₂ O	0.15	0.19	0.28	0.10
氟	2.47	3.32	3.73	3.12
氯	—	0.00	0.00	痕量
Σ	100.87	100.96	101.67	100.89
a	1.04	1.39	1.57	1.31
Σ-a	99.83	99.57	110.10	99.58

注：

a——相当CaF₂中氟量的氧量

I——氟磷灰石，希宾矿，库吉斯伏姆乔尔（Кукисвумчорр）矿段

II——氟磷灰石，希宾矿，尤克斯保尔（Юкспор）矿段

III——氟磷灰石，希宾矿，波阿契伏姆乔尔（Поачвумчорр）矿段

IV——氟磷灰石，希宾矿，塔赫坦伏姆乔尔（Тахтарвумчорр）矿段

苏联最大的磷灰石矿是位于科拉半岛的火成岩型的希宾矿。该矿的样品组成列于表1。由于部分类质同晶取代，天然纯矿物与化学纯钙氟磷灰石（42.23%P₂O₅，55.64%CaO，3.77%F）相比，P₂O₅（平均为40.7%），CaO（47~53%）和氟（2.8~

3.4%) 的含量均稍低。

在我们的研究工作中还采用了越南老街磷灰石矿。这种磷灰石矿的光谱分析和化学分析结果如下：

光 谱 分 析

元素	含量, %
Si, Ca, Fe, Mg, P.....	远大于 1
Mn.....	接近 1 或大于 1
Al, Na, Sr, Ti.....	接近 1
Ba, Pb, Sn.....	接近 0.01
Ni, V, Cu, Ga.....	接近 0.001

化 学 分 析

组份	含量, %	组份	含量, %
P_2O_5	38.94	CO_2	无
CaO	51.00	F.....	3.00
MgO	0.61	酸不溶物.....	3.26
Fe_2O_3	1.29	H_2O	0.15
Al_2O_3	0.86		

越南磷灰石的质量不逊于科拉矿，差别仅在倍半氧化物和酸不溶物含量稍高。

在江布尔、伊尔库茨克和苏联其它地区发现的小型磷灰石矿与科拉磷灰石不同，系由沉积磷块岩在高温和高压作用下变质所形成。

在科拉半岛上共发现六个巨大的磷灰石—霞石矿矿床：库吉斯伏姆乔尔矿段、尤克斯保尔矿段、拉斯伏姆乔尔 (Расвумч-орр) 矿段、沙阿姆 (Саам) 矿段、库埃里保尔 (Куэльпор) 矿段和叶诺-柯芙道尔矿段；前面三个业已开采。

初期采矿品位为 32~34% P_2O_5 ，目前 P_2O_5 平均品位为 17~18%。这种矿和富矿一样，极易浮选制取优质精矿，品位不低于 39.4% P_2O_5 。科拉磷灰石精矿是世界上生产肥料的良好原料。

第二节 磷块岩的一般特征

与磷灰石不同，磷块岩通常系沉积型。

磷块岩中磷酸盐物质的矿物学组成迄今尚未判明。有些研究者认为^[72,83]，它由三种矿物（钙氟磷灰石、碳酸盐磷灰石和羟基磷灰石）构成，这三种矿物有时生成类质同晶混合物的固体溶液。另一些学者推测^[70,84~87]，磷块岩的磷酸盐物质，除了氟磷灰石以外，可能还是矿物细晶磷灰石和氟钠磷灰石（表2）。按照Б. М. 马斯列尼柯夫^[88]的见解，这是氟磷灰石中的磷部分为碳类质同晶取代，同时一个氧原子为OH⁻或F⁻取代形成 $\text{XCa}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2 + \text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{F}, \text{OH})_3$ 型化合物时生成的磷酸盐。

表 2 磷块岩组成中磷灰石的磷酸盐，% ^(75,78)

矿 物	化 学 式	P ₂ O ₅	CaO	CO ₂	F	CaO/ P ₂ O ₅	CO ₂ / P ₂ O ₅	F/ P ₂ O ₅
氟磷灰石	$\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$	42.23	55.64	—	3.77	1.32	—	0.09
羟基磷灰石	$\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$	42.40	55.88	—	—	1.32	—	—
碳酸盐磷灰石	$\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$	39.97	63.22	4.46	—	1.58	0.12	—
细晶磷灰石	$\text{Ca}_{10}\text{P}_{5.2}\text{C}_{0.8}\text{O}_{23.2}\text{F}_2$	37.14	56.46	3.54	3.44	1.52	0.09	0.09
氟钠磷灰石	$\text{Ca}_{10}\text{P}_{4.8}\text{C}_{1.2}\text{O}_{22.8}\text{F}_2(\text{OH})_{1.2}$	34.52	56.86	5.32	3.85	1.64	0.16	0.11

磷块岩的特征是细晶结构、高分散性和颗粒的多孔性。并且，各种磷块岩的磷酸盐物质的显微结构显著不同，有接近无定形的凝聚态磷酸盐，也有明显是结晶型的磷酸盐。除此之外，还有大量中间状态的基团，例如，在卡拉塔乌磷块岩中结晶良好、粒度为1~2微米的大颗粒占优势，而在埃斯东Эстон磷块岩和金吉赛泼（Кингисепп）磷块岩中则主要是粒度远小于1微米和高度多孔性的颗粒。

磷块岩矿物组成中混有的杂质矿物有^[79,81,88,89]：海绿石、褐铁矿、方解石、白云石、镁硅酸盐、高岭土、长石、石英、花

岗岩等，另外还有有机物。与磷块岩共生的有用组份可能是海绿石等。

按照沉积磷块岩矿的矿层形状可以分为陆台形〔卡姆(Кам)矿、叶戈辽夫(Егорьев)矿和列宁格勒矿〕和大向斜(卡拉塔乌矿)^[89]。

如果大向斜矿床直线延伸，则矿层就较复杂，矿层厚度也很大(15米)，而对于陆台形，几乎都是水平走向，特征是厚度不大(<5米)。

两种类型矿均包括层状、结核状、粒状和介壳状(金吉赛渡磷块岩为薄壳状)磷块岩。

层状磷块岩矿以很厚的致密岩石矿层形态存在，肉眼不能区别其中的磷酸盐和非磷酸盐矿物。

结核状磷块岩矿是矿中含不同浓缩程度的单个固结物(结核)的岩石。

根据矿物组份的组成和大小不同，磷块岩结核可分成四种岩石类型^[81]：

(1) 几乎整个都由磷酸盐构成的球粒，特点是质量很高($>35\% \text{P}_2\text{O}_5$)；例如波道尔(Подоль)矿。

(2) 磷酸盐占优势的粘土质岩($24\sim 29\% \text{P}_2\text{O}_5$ ， $<10\sim 15\% \text{SiO}_2$)；维雅特斯科-卡姆(Вятско-Кам)矿、楚伐什(Чуваши)矿和叶戈辽夫矿的下层属于此类型。

(3) 含大量倍半氧化物($4\sim 12\%$)和较少 P_2O_5 ($18\sim 24\%$)的海绿石岩，例如叶戈辽夫矿的上层。

(4) 含大量非磷酸盐矿物(陆源石英， $30\sim 50\% \text{SiO}_2$)及低 P_2O_5 含量的砂岩，例如，西格罗夫(Щигров)矿、库尔斯克州的特罗哈切夫(Трухачев)矿、勃良斯克州的保尔宾(Полпин)矿、斯摩棱斯克州的索旗(Сожс)矿、阿克丘宾斯克州的矿等。

粒状磷块岩在塔吉克斯坦(卡拉塔克矿)和东西伯利亚地区有蕴藏，但是这些矿迄今尚无工业价值。