

固体磷铵的生产与应用

料浆浓缩法制氮磷复合肥料

LIAOJIANG

NONGSUO

ZHI

LINAN

钟本和 魏文彦

编著

林乐 张允湘

四川科学技术出版社

固体磷铵的生产与应用

——料浆浓缩法制氮磷复合肥料

钟木和 魏文彦 编著
林乐 张允湘

四川科学技术出版社

一九八六年·成都

责任编辑：李世勋
封面设计：吕树强
版面设计：杨丽娜

固体磷铵的生产与应用

——料浆浓缩法制氮磷

复合肥料

钟本和 魏文彦 编著
林乐 张允湘 编著

出版：四川科学技术出版社

印刷：成都印刷一厂

发行：四川省新华书店

开本：787×1092毫米 1/32

印张： 8

字数： 168千

印数： 1—6,000

版次： 1986年12月第一版

印次： 1986年12月第一次印刷

书号： 15298·254

定价： 1.65元

前 言

在国家计委、科委、化工部和四川省各级有关部门的重视和支持下，成都科技大学和银山磷肥厂共同开发的料浆浓缩法制固体磷铵新工艺，已推广应用到国内许多磷铵厂中，为了普及这一新工艺，我们在原全国磷铵短训班教材的基础上，编写这本以“料浆浓缩法”制备固体磷铵新工艺为主要内容的书籍，以满足有关方面的需要。

本书内容包括：磷矿原料、二水湿法磷酸、氨中和、料浆浓缩、干燥、分析方法和安全生产等七章，可供磷酸、磷铵生产管理干部，技术人员及工人阅读，也可供大专院校有关专业的师生在科研、教学中参考。

在编写中，自始至终得到化工部化肥司、成都科技大学、银山磷肥厂及其它一些兄弟单位领导的大力支持和鼓励，特此致谢。

由于编者的经验及水平局限，错误之处，热诚欢迎广大读者指正。

编者

一九八五年十二月

目 录

结论

| | |
|--------------------|----|
| 一、国外磷铵肥料的发展概况..... | 1 |
| 二、国内磷铵肥料的发展简述..... | 18 |

第一章 磷矿粉的制备

| | |
|--------------|----|
| 第一节 磷矿石..... | 21 |
| 第二节 磷矿粉..... | 31 |

第二章 二水物湿法磷酸

| | |
|-------------------------|----|
| 第一节 湿法磷酸概述..... | 40 |
| 第二节 湿法磷酸生产的理论依据..... | 49 |
| 第三节 湿法磷酸的生产方法..... | 65 |
| 第四节 二水物湿法磷酸有关的工艺计算..... | 76 |
| 第五节 湿法磷酸生产的操作控制..... | 84 |
| 第六节 湿法磷酸生产中的主要设备..... | 92 |

第三章 湿法磷酸的氨中和

| | |
|----------------------|-----|
| 第一节 磷酸铵的物化性质..... | 103 |
| 第二节 氨中和过程的理论基础..... | 108 |
| 第三节 工艺过程控制和主要设备..... | 116 |

第四章 中和料浆的浓缩

| | | |
|-----|-----------|-----|
| 第一节 | 浓缩过程的基本分析 | 121 |
| 第二节 | 流程及主要设备 | 138 |

第五章 浓缩料浆的干燥

| | | |
|-----|-------------|-----|
| 第一节 | 干燥过程简述 | 144 |
| 第二节 | 滚筒干燥制粉状磷铵 | 150 |
| 第三节 | 喷浆造粒干燥制粒状磷铵 | 157 |
| 第四节 | 转筒干燥制粒状磷铵 | 166 |
| 第五节 | 喷雾干燥制粉状磷铵 | 169 |

第六章 磷酸、磷铵的分析检验

| | | |
|-----|---------|-----|
| 第一节 | 磷酸全分析 | 178 |
| 第二节 | 磷铵成品全分析 | 206 |
| 第三节 | 磷铵料浆分析 | 221 |

第七章 安全技术、三废处理及磷铵肥料的使用与肥效

| | | |
|-----|-------------|-----|
| 第一节 | 湿法磷酸生产的安全技术 | 224 |
| 第二节 | 磷铵生产中的安全技术 | 227 |
| 第三节 | 三废处理及综合利用 | 231 |
| 第四节 | 磷铵肥料的使用及肥效 | 242 |

参考文献

绪 论

一、国外磷铵肥料的发展概况

(一) 概述

复合肥料是现代化肥工业的发展方向。在发达国家，复合肥料已占化肥总产量的50~80%，其中，氮肥产量的25~50%，磷肥和钾肥产量的70~90%，均加工成复合肥料的形式进行使用。

磷酸铵是由氮、磷两种元素化合而成的一种复合肥料。根据原料和加工方法的不同，有很多品种，如用磷酸和氨生产的磷酸二铵(简称DAP，含N18%、P₂O₅46%)，磷酸一铵(简称MAP，含N12%、P₂O₅52%)，硫磷铵(简称APS，含N16%、P₂O₅20%)，硝磷铵(简称APN，含N24%、P₂O₅24%)，尿磷铵(简称UP，含N28%，P₂O₅28%)等。但目前产量最大的只有磷酸二铵和磷酸一铵两种。它们由于有效成分高，物理性能(吸湿性、混容性等)好，适用于所有土壤和作物，受到了各国用户的欢迎。

磷酸铵的生产迄今已有60多年的历史。1920年，美国氰胺公司的卡特来特厂首次生产出磷酸一铵。1933年，美国多

尔公司在脱来尔建厂，改进了生产方法，并使之连续化。在1940~1957年间，美国和西欧相继按多尔的双轴造粒流程建设了一些磷铵工厂。但早期建设的这些厂，主要只能生产含N11%，P₂O₅48%的磷酸一铵产品。磷酸二铵于50年代在美国开始生产，当时是用磷酸代替硫酸来洗涤焦炉气中的氨，采用结晶法生产。1955年美国田纳西流域管理局(TVA)，〔现称国家肥料发展中心(NFDC)〕采用热法磷酸生产磷酸二铵。1956年，TVA又采用湿法磷酸开发了转鼓氨化粒化法制磷酸二铵工艺。1961年以后，转鼓氨化粒化法开始应用于工业生产。从此，磷酸二铵的生产获得了飞速发展。目前全世界磷酸二铵的生产能力（也可改产粒状磷酸一铵）已达到1180万吨P₂O₅（相当于实物2565万吨），单系列的磷酸二铵装置规模已达到80万吨/年。美国磷酸二铵的能力占世界的60%，而产量和贸易量约占世界的70%以上。60年代，英、法、美等国又相继开发了生产粉状磷酸一铵工艺。由于磷酸一铵比磷酸二铵具有许多显著的优点：①磷酸一铵的pH较低（0.1克分子磷酸一铵溶液pH为4，而磷酸二铵为7.8），氨分压低，稳定性好；②磷酸一铵的临界相对湿度较高，如在30℃时，磷酸一铵为91.6%，而磷酸二铵为82.8%，吸湿性小；③堆比重大，如粒状磷酸一铵为1.07t/m³，而磷酸二铵为0.93t/m³，包装贮运费用省；④设备简单，投资少，能耗低。到70年代中期，磷酸一铵的发展速度已超过了磷酸二铵。

（二）国外磷酸二铵的几种典型流程

1. 多尔——奥立佛(DORR—OLIVER) 双轴造粒流程 该流程是美国最早实现工业化的流程，现经改进后叫

雅各布斯——多科 (JACOBS—DORRCo) 流程。其特点是采用含36% P₂O₅的磷酸，经过三个串联反应器进行中和氨化，NH₃与H₃PO₄的分子比（即中和度）分别控制在0.6、1.4和1.85。中和后的料浆和返料进入双轴卧式混合造粒机中进行造粒，最后经转筒干燥后制得成品。该法返料比较大，一般在8：1以上，大量物料在系统中不断循环，设备的生产强度低，动力消耗大。消耗定额为：磷酸490～495kg (100% P₂O₅)、氨230kg、电50kw·h燃料油50kg。

2.C.I.C喷浆造粒流程(SPHERODIZER PROCESS)由加拿大化学工业公司(CIC)建立，该法是将料浆直接喷到有抄板的转筒内的返料层上进行造粒和干燥。主体设备是喷浆造粒窑，它兼有造粒与干燥的双重作用，生产流程见图1—1。

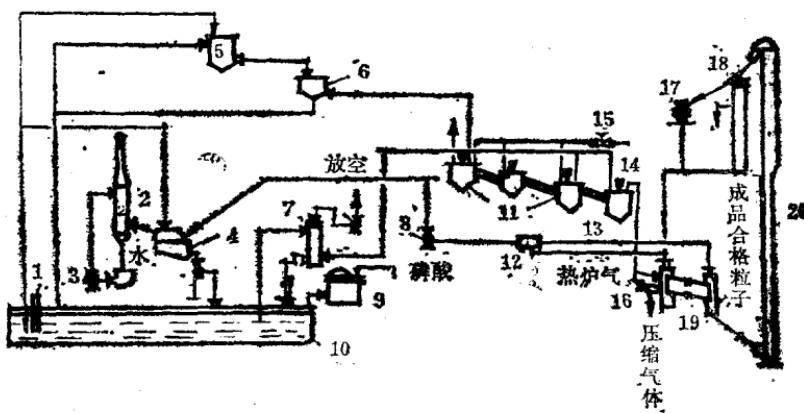


图 1—1 C·I·C 的磷酸二铵生产流程

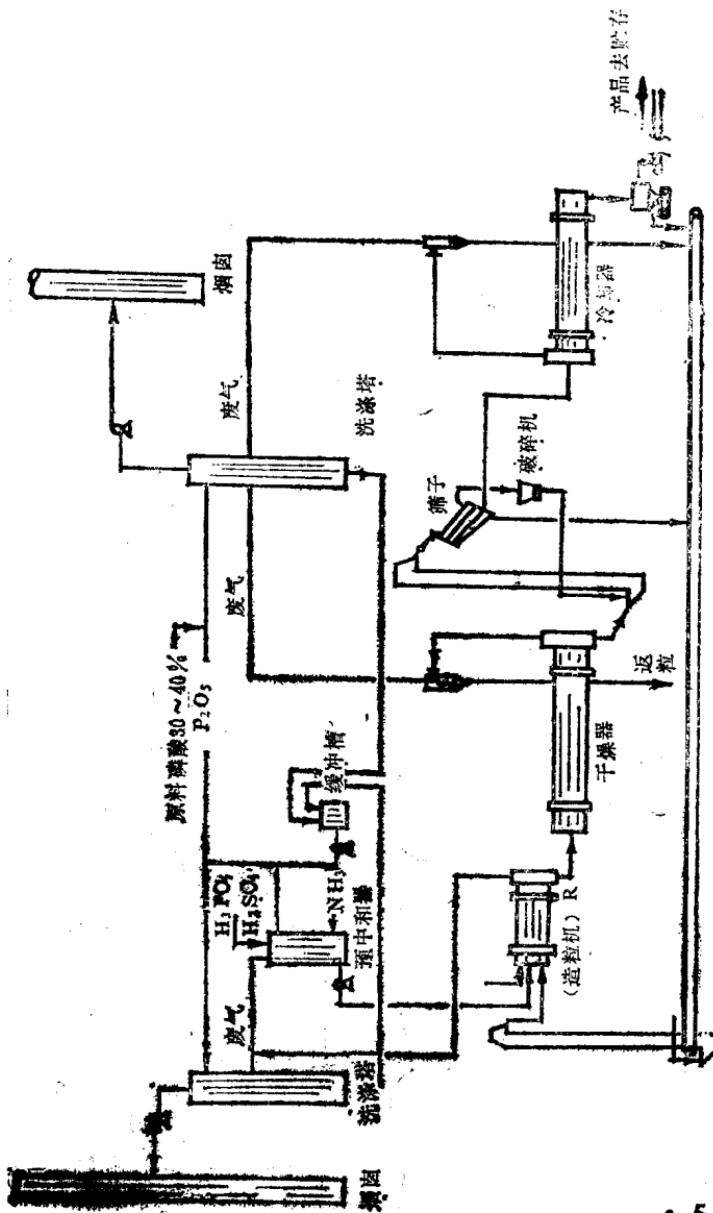
- 1.立式泵 2.水膜除尘器 3.循环泵 4.冲击式洗涤器 5.磷酸高位槽 6.计量槽 7.吸收塔 8.排风机 9.磷酸贮槽 10.地下槽 11.中和槽 12.旋风除尘器 13.缓冲槽 14.立式料浆泵 15.氨计量分配器 16.喷枪 17.多刀破碎机 18.筛分机 19.回转喷浆造粒干燥窑 20.斗式提升机

喷浆造粒流程是采用串联的三只带有搅拌浆的中和槽11进行氨化。第一只中和槽要比第二、第三只中和槽大而且搅拌更为激烈。磷酸由第一槽加入，充满后溢流至第二槽，再溢流至第三槽及缓冲槽13。三只中和槽同时通入氨进行中和，自第三槽流出的料浆进入缓冲槽，由立式料浆泵将料浆打入经特殊设计的喷枪16，并通入 $1 \sim 2 \text{ kg/cm}^2$ 的压缩空气，料浆和压缩空气由喷枪中一起喷出，在回转喷浆造粒干燥窑19内进行料浆雾化，涂布并粘结在来自筛分机18的已干燥的细粒返料上，造粒与干燥同时进行。热炉气与物料并流，入口炉气温度为 300°C 左右，出口炉气温度为 90°C 左右，物料出口温度为 85°C 左右。造粒干燥后的颗粒用斗式提升机20送入筛分机筛分，其中一部分作为成品，另一部分与细粉合并作为返料再送入喷浆造粒干燥窑，粗粒经粉碎后全部送入喷浆造粒窑内作返料。

该流程根据原料磷酸浓度和氨用量的不同可以生产磷酸二铵，也可以生产磷酸一铵。

3. 美国TVA流程 该法即典型的转鼓氨化造粒流程，其流程见图1—2，所使用的湿法磷酸平均浓度为 $40\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ，但多数工厂用一部分 $54\% \text{ P}_2\text{O}_5$ 的酸，另一部分用 $30\% \text{ P}_2\text{O}_5$ 的酸。酸和氨在预中和槽中反应，中和度控制在1.4左右，这个比值可使磷铵的溶解度大大提高。反应热使料浆温度提高到沸点（约 115°C ），并蒸发掉一些水份，约含 $16 \sim 20\%$ 水分的热料浆用泵送到造粒机，在造粒机中继续加入氨，将中和度提高到接近2.0。这时产生的中和热使水分进一步得到蒸发，在中和度 $1.4 \sim 2.0$ 的范围内，溶解度的降低有助于造粒。从造粒机出来的含水颗粒经干燥和筛分，合格的产品经过冷却后送去包装。细颗粒和经破碎的粗颗粒返回系统，部

图 1—2 TVA 磷酸二铵流程



分合格产品也返回造粒机以控制造粒过程。一般返料量与产品的比率 5 : 1。从造粒机，干燥机和预中和槽逸出的氨用磷酸洗涤回收，洗涤液加入预中和槽。

4. 法国GESA*双管反应器流程 与TVA流程不同的是在氨化粒化器和回转干燥机内各安装一台管式反应器，代替中和槽。在氨化粒化器内的管式反应器，采用 40% P₂O₅ 的磷酸，中和度为 1.4，料浆和返料在氨化粒化器内用液氨进一步氨化至中和度 1.85~1.90，然后进入干燥机。为了分散在粒化器中产生的热量，在干燥机中增设另一台管式反应器，采用 50% P₂O₅ 的浓磷酸，中和度为 1.0~1.1，形成料浆后喷入干燥机内，使成细粉状的磷酸一铵，通过筛分和旋风除尘器分离后，返回到粒化器内进一步通氨形成磷酸二铵。生成磷酸一铵的反应热可用于干燥磷酸二铵。该工艺的特点是返料比低（只有 3 : 1），因此投资少，经营费用省；而且充分利用反应热，降低了能耗。

（三）国外磷酸一铵的几种典型流程

1. 英国SAI流程 英国苏格兰农业工业公司(SAI) 1961年首先开发的粉状磷酸一铵流程，磷酸(42% P₂O₅)和气氨在反应槽内进行中和，中和度控制在 1.35~1.40，料浆籍中和热维持在 120~125 °C 的沸腾温度，反应 1.5 小时，料浆含水 12~14%。然后，流入一个双轴混合器中，加入 50~52% P₂O₅ 磷酸，使中和度降到 1.0，在这个过程中，反应热、结晶热和显热使水分进一步蒸发，料浆被固化并分散成细小

* GESA (肥料总公司) 原名 APC (氮和化工产品公司) 现名 AZF (氮和肥料化学公司)。

颗粒，经破碎筛分后即得磷酸一铵成品。其商品名称为PH OSAI，含N11%，水溶性P₂O₅50%，水分6%。

SAI法反应温度低、粒度较大，而且结晶外包裹了胶体状杂质沉积物，是公认为具有最好的贮存和造粒性质的一种产品。

2. 英国FISONS流程 是英国繁生(FISONS)公司在1964~1966年开发的工艺，见图1—3。该工艺的特点是

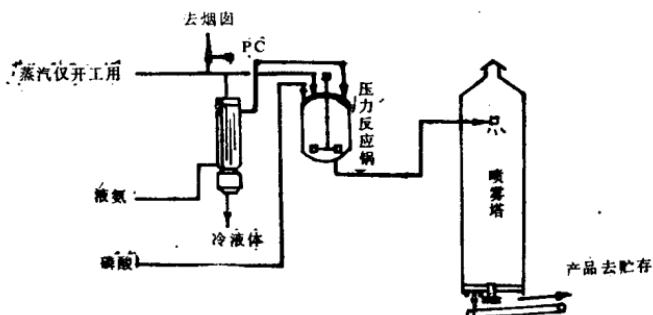


图 1—3 英国繁生 (Fisons) 粉粒状磷酸一铵生产流程

提高中和液沸点，增加磷铵溶解度，形成高浓度料浆，以利于喷雾干燥。浓度约50%P₂O₅的磷酸与气氨在2.1kg/cm²表压下进行反应，温度170℃，pH为3.5~4.0，反应热使部分水分成为过热蒸汽而除去，最终料浆含水9~10%。然后通过喷雾塔顶部的压力式喷嘴喷入高度为15m左右的塔内，当液滴下落和上升的气流相遇时，液滴中的水分被闪蒸而冷却，固化成粉状磷酸一铵成品。其商品名称为Minifos，含N10~12%，P₂O₅50~56%，水分6%，产品为直径0.1~1.5mm的微粒。

3. 美国SWIFT流程 系美国斯威夫特(SWIFT)农业与化学品公司所开发，1969年投入工业生产，见图1—4。

磷酸(50% P₂O₅)

和液氨在双流体喷嘴中进行反应，温度约130℃，然后喷入约20m高的冷却塔内。当喷嘴喷出时，料浆被喷散成很细的液滴，自塔顶落下，与上升的气流相遇而冷却固化。产品中95%为直径0.1~1mm粉粒。典型产品组成是含N10.5%，P₂O₅53%，水分4%。

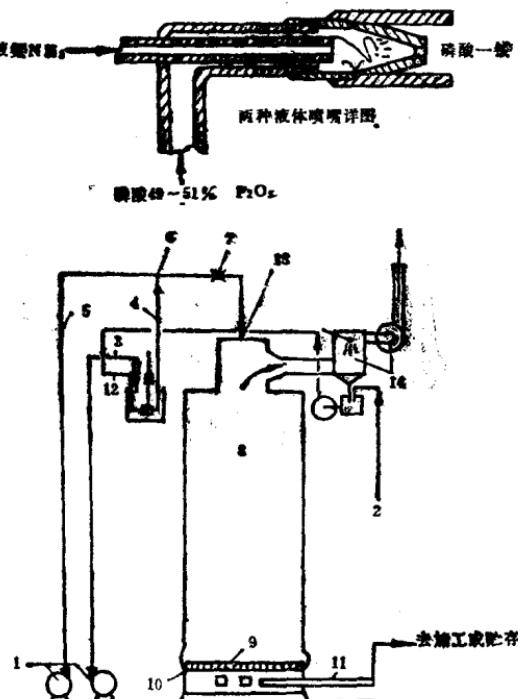


图 1—4 美丽斯威夫特 (Swift) 磷酸一铵生产流程

| | | | |
|---|--------|----|---------|
| 1 | 泵 | 8 | 磷酸一铵塔 |
| 2 | 水 | 9 | 卸料台板 |
| 3 | 磷酸 | 10 | 空气进口 |
| 4 | 稀酸 | 11 | 干燥产品卸料口 |
| 5 | 液氨 | 12 | 洗涤系统 |
| 6 | 两种流体喷嘴 | 13 | 料浆 |
| 7 | 管式反应器 | 14 | 缓冲槽 |

4. 法国GARDINIER流程 系法国加提尼尔(GARDINIER)公司于70年代初创建，该法是将反应器设置在喷淋塔内，原料氨和磷酸(49%P₂O₅)以切线方向进入反应器，然后喷入约18m高的塔内。该法比SWIFT的喷嘴有了改进，使用悬浮固体含量高达30%的磷酸时，也不致使喷嘴堵塞或结垢，此外，在塔的顶部，扩大了直径，降低气流速度，使带出的粉尘量大大减少。产品含N11%，P₂O₅53%，水分2~4%，产品粒度为0.5~2mm。

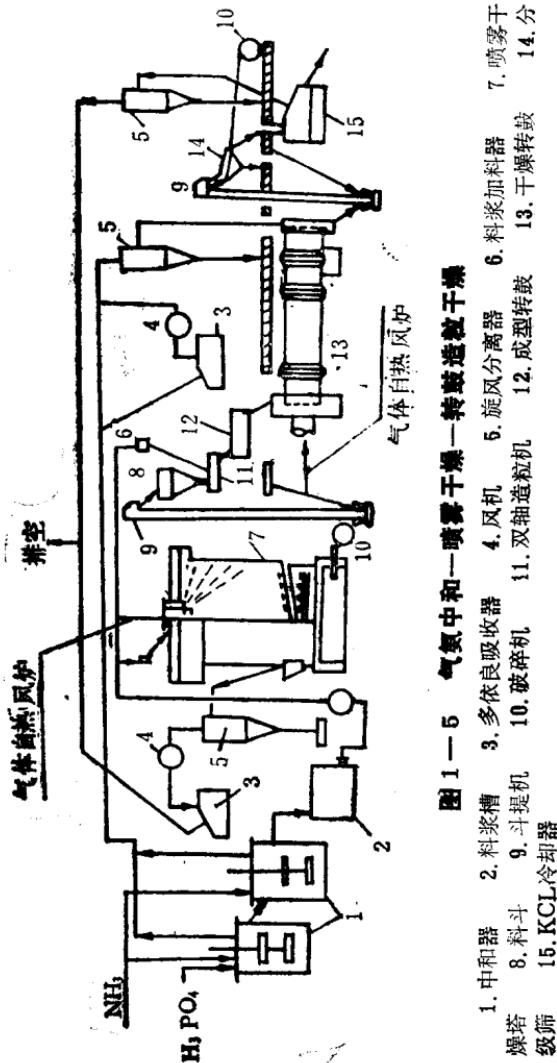
5. 用管式反应器生产磷酸一铵 该法的装置与TVA生产磷酸二铵的方法基本相同，只是在氯化粒化器内装设一个管式反应器，代替原来的中和槽。这样做的好处是：中和槽、料浆泵、管道等设备可以省去，料浆中水分原来为了输送的流动性，必须保持18~20%，现可减到4%左右，从而使返料比由5:1减少到3:1，投资相应可减少30%左右，电能、燃料等操作费也相应得到了节省。如采用较浓的磷酸时，还可利用反应热实现自身干燥，不用外加热源。

目前已实现工业化的还有美国TVA，法国GESCA，西班牙CROS，日本NISSAN工艺，产品为粒状磷酸一铵。

(四) 苏联利用中品位磷矿生产粒状磷酸一铵的几种流程

苏联除希宾磷精矿品位较高外，作为苏联两大磷矿之一的卡拉塔乌磷矿也是含镁、铁、铝杂质较多而难选的磷矿。即使精选后也难采用传统的磷酸浓缩法生产磷铵。为了直接应用这些磷矿生产复合肥料，苏联从60年代以来进行了大量的开发研究工作。1969年，首先在阿克马雷化工厂开发了用卡拉塔乌磷矿制固体磷铵的新技术。1976年又进一步把磷

矿品位降至24.5%P₂O₅，并进行了规模为3万吨/年工业性试验，1979年建成了能力为20万吨/年的工业生产装置。现将苏联研制的几种磷酸一铵流程分述如下。



1. 气氨中和——喷雾干燥——转鼓造粒干燥流程 1974年，苏联克里木氧化钛工厂将湿法磷酸 (P_2O_5 26~28%， SO_3 2.2~2.5%，F 1.5~1.7%，比重1.29~1.33)与气氨中和制得含水分50~52%的料浆(中和压力6~7 kg/cm^2)，通过喷雾干燥制粉，转鼓造粒干燥，成品冷却等工序制得了物化性能良好的磷酸一铵产品，其产品组成为：有效 P_2O_5 51~52%，水溶 P_2O_5 49~50%，N 12~12.5%， H_2O 1%。其生产流程见图1—5。

2. 气氨中和——喷雾沸腾干燥粒化流程 1976年初，苏联肥料及杀虫剂研究所采用了新型结构——两相气流旋涡喷浆器，在带有假液化层的喷雾沸腾干燥粒化器中实现了工业生产，规模为3万吨/年。可用浓缩料浆或中和料浆进行生产。图1—6是中和料浆不经浓缩直接进入干燥系统的流程。该流程中，磷铵料浆含水为35~60%，假液化层筛板直径为Φ2.8m，分离区直径为8m，操作高度3.5m，为把物料充分喷散，利用2.5 kg/cm^2 的压缩空气和700~750℃热气，以150~200 m/sec 的高速混合喷洒。料浆含水以40~43%为宜，此时，每昼夜的生产能力可达150~180t。在应用此流程时，加一级强制循环浓缩蒸发，可以提高热效率，其消耗定额(对每吨有效 P_2O_5 50~53%，水溶 P_2O_5 48~51%，N~10%的产品)：燃料110kg，电力100 $kw\cdot h$ ，水0.1 m^3 ，压缩空气240 m^3 ，蒸汽50kg/t。

装置的生产能力按蒸发水量计为0.65t/h，蒸发强度55 $kg/m^2\cdot h$ ，每蒸发1kg水消耗热量为900~940kcal，设备年利用率85~90%，产品容重850~1000 kg/m^3 。

对于沸腾喷雾造粒与转鼓造粒，文献作了对比，并指出，在用转鼓造粒干燥器造粒时，料液蒸发到含水25%，用