

磷矿和磷酸

湿法磷酸的原料、工艺和经济

[法] 皮埃尔·贝凯 著



26.3

化学工业出版社

磷矿和磷酸

湿法磷酸的原料、工艺和经济

(法)皮埃尔·贝凯 著
陈明磊 张国信 华青 译
孙 倩 校

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书系根据美国马塞尔·代克公司 (Marcel Dekker, Inc.) 出版的 (法) 皮埃尔·贝凯著《磷矿和磷酸》1983年第一版译出。

本书比较全面和系统地总结了八十年代初国外磷酸生产的工艺和技术方面的成就, 结合生产和工程设计的实例, 详细地论述了包括磷矿和磷酸生产的化学和工艺技术, 以及节能、最优化和工艺与经济之间联系的重要性。书后附有各种磷矿数据表和磷酸的有关数据图表。

本书可供从事磷肥工业的生产、科研、设计、管理的技术人员和有关大专院校师生阅读参考。

本书由陈明磊、张国信翻译前言、序、第1、2、3、4、6、7、10章, 华青翻译第5、8、9、11章。全书由陈明磊、张国信初校, 孙倩总校。

Fertilizer science and technology series, Vol. 3

Phosphates and Phosphoric Acid

Raw Materials, Technology,
and Economics of the wet Process

edited by Pierre Becker
Marcel Dekker, Inc. (New York 1983)

磷矿和磷酸

湿法磷酸的原料、工艺和经济

陈明磊 张国信 华青 译
孙倩 校

责任编辑: 王士君
封面设计: 季玉芳

化学工业出版社出版发行
(北京和乎里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $20^{1/4}$ 字数 520 千字
1988年12月第1版 1988年12月北京第1次印刷
印 数 1—
ISBN 7-5025-0112-6 TQ·74
定 价 6.45 元

前 言

我本人长期从事湿法磷酸生产和使用方面的工作，由我来介绍我的朋友皮埃尔·贝凯 (Pierre Becker) 所著本书感到非常愉快。

还记得35年前磷酸工业状况的人，都会体会到自那时以来我们经历了多么漫长的道路：当时一般采用木制反应槽和木制鼓式过滤机，欧洲厂的日产量只有3—10t P_2O_5 ，而目前已经习惯于每台装置每日生产500t至1000t P_2O_5 ，相形之下，无疑有天壤之别。

磷酸产量仍然在以相当快的速度增长着。世界磷矿消费量从1969年的74Mt(百万吨)增加到了1979年的130Mt，估计其中约有三分之二目前被加工成湿法磷酸，而后者主要用于生产肥料、动物饲料磷酸盐和磷酸钠盐。如此惊人的发展显然是需求量不断增多的结果，但也只有通过磷酸厂的设计作了无数改进，使生产过程合乎经济要求后才成为可能。

皮埃尔·贝凯通晓磷酸制造和发展的各个方面，因为他一生都在这个领域中工作，在各个国家——包括突尼斯、联邦德国、美国和法国——从事磷酸厂的操作、设计和开车。

尽管自从斯拉克 (A. V. Slack) 所编的《磷酸》这本杰出著作(纽约马塞尔·代克 (Marcel Dekker) 公司出版) 于1968年问世以来，在磷酸工艺方面没有什么重大突破，但还是出现了不少改进和发展，主要包括设备的设计和规模的发展、较低品位磷矿的利用、半水物流程、污染控制及铀的回收。关于这些内容已有许多论文发表，现在是将所有这些分散的资料归纳成一本便于使用的书的时候了。可是，作者除此以外别有意图。根据切身的经验他感到工厂运转时既缺少所需的实用数据——例如详细的物料平衡和热量平衡以及操作参数和步骤，又缺少有关流程选择、设备选定、规模确定以及工厂布置等方面的建议。例如，对于某一给定的磷矿，送入反应系统的循环酸量应该是多少？用什么浓度？如何加以控制？这些问题的答案都不易在文献中找到。

本书的宗旨在于填补上述空白。作者与读者分享了他从事磷酸专业近30年中积累的丰富经验和实践知识。在某些地方，作者得到一些专家的帮助，这些专家对他们所介绍的设备 and 流程操作很熟悉。制造过程的经济问题也没有遗漏，它是两章的主题。附录里载有关于约40种商品磷矿特性的有用数据。

本书对从事这一专业的任何人员——化学家、工程师、技术员、经济师或管理人员——将是一本非常有用的手册，因而我们应当为了作者和提供帮助者所完成的这个艰巨任务而向他们表示感激。

菲利普·莫雷荣 (Philippe Morailon)

序

斯拉克所编磷酸一书由马塞尔·代克公司出版¹⁾ 已经过去了15年左右,在这一段时间内磷酸工艺并没有停滞不前。一些系统成为过时,另一些则有所改进:一些较复杂的流程取得了成功,而另一些却遭到了挫折。

能源和原料价格扶摇直上。磷矿质量发生变化。一些新的磷酸生产中心已经确立,过去不过是开采磷矿的摩洛哥和突尼斯这些国家,现在成了重要磷酸生产国;约旦、塞内加尔、多哥和巴西也准备走同样的路。

新的构筑材料和设备的出现以及对工艺过程认识的加深,改进了生产装置和扩大了它们的规模。

诸如硫酸钙处置和氟化物排放这些环保问题,在工业国家中得到了优先考虑,往往推翻了实施新项目的决议。

可是,磷酸工艺仍然是基本上凭经验的。本书的所有作者都曾参与了磷酸工艺的开发,认为现在是把他们的经验介绍给别人的时候了,因而本书有几个主要目标:

1. 提供目前经济状况下磷酸生产工艺的最新概貌;
2. 提出解决磷酸工艺中经常出现的工程和生产问题的方法,并举出许多实例加以说明;
3. 提供作者在工程和工厂生产方面的经验;
4. 通过列出详细的磷矿组成表格,包括具体工业特性因素,如研磨能力、单位硫酸消耗量、过滤能力、浓酸中淤渣的形成、生成酸的化学和物理性质等,阐明如何使各种商品磷精矿适应目前工艺的方法;
5. 使工艺和经济之间保持联系。

读者会发现全书列有大量不同矿种的生产实践和中间试验数据。项目工程师和生产工程师定会体会到本书是提供有用资料的一个主要来源。

在此谨向协助编写第10章的米谢尔·戈龙(Michel Gauron)和米谢尔·迪图瓦(Michel Duthoit)两位表示感谢。

皮埃尔·贝凯

目 录

前言	
序	
第一章 磷酸生产的化学原理和经济问题	1
1.1 磷酸及其工艺过程	1
1.2 湿法磷酸生产的化学原理	2
1.3 原料	6
1.3.1 磷矿	6
1.3.2 硫	14
1.4 目前的开发	15
1.4.1 影响目前开发的因素	15
1.4.2 结论	15
参考文献	17
第二章 工业过程的化学原理	18
2.1 过程综述	18
2.1.1 二水物磷酸厂原理综述	18
2.1.2 非二水物流程(半水物流程)	20
2.2 反应和结晶	35
2.2.1 第一阶段:加入反应物	36
2.2.2 三个反应	37
2.2.3 $\text{CaO}/\text{SO}_4^{2-}$ 相图:饱和和过饱和	38
2.2.4 分解系统中两个分解段的功能:反应系统的比较	47
2.2.5 硫酸钙的结晶过程和影响因素	52
2.3 结晶成长和粒度分布的数学处理——与经验结果的比较	65
2.3.1 结晶成长	65
2.3.2 结晶晶粒数、年龄和停留时间	66
2.3.3 成核过程	67
2.3.4 结晶成长函数和粒度分布图	68
2.3.5 成核密度的估算	69
2.3.6 结晶粒度分布的计算值和实测值的比较	71
2.3.7 加料速度和停留时间的影响:工业规模工厂的实例研究	71
2.3.8 实用的结论	73
参考文献	73
第三章 过程体系和计算	78
3.1 物料平衡	78
3.1.1 数据准备	78
3.1.2 计算程序和实例研究	79
3.1.3 小结和1000t $\text{P}_2\text{O}_5/\text{d}$ 工厂的物料平衡	85
3.2 循环酸系统	86
3.2.1 定义和重要性	86
3.2.2 系统的不稳定性及其控制	87
3.2.3 计算用图:循环酸算图	88
3.3 热平衡	89
3.3.1 热量来源	90
3.3.2 热量去向	92
3.3.3 热平衡计算	92
3.3.4 实例研究	94
3.4 P_2O_5 损失	96
3.4.1 P_2O_5 损失的定义	96
3.4.2 经济效益	96
3.4.3 磷酸夹带损失	98
3.4.4 机械损失	99
3.4.5 共结晶损失	100
3.4.6 未分解矿损失	101
3.5 氟	101
3.5.1 氟的化学	102
3.5.2 结垢	103
3.5.3 成品酸部位的氟平衡	105
3.5.4 磷酸贮存和浓缩过程中氟的变化	107
符号注释	107
参考文献	108
第四章 磷矿的研磨	109
4.1 磨矿要求	109
4.2 破碎机理;粒度分布	112
4.3 磨矿简史	113
4.4 磷矿磨细所需能量	114
4.4.1 矿种对能耗的影响	114
4.4.2 原料和成品粒度对能耗的影响;理论和实际公式	115
4.4.3 干磨和湿磨对能量消耗的影响	118
4.4.4 开路磨矿与闭路磨矿对能耗的影响	119
4.4.5 能耗和粉碎设备的种类	119
4.4.6 产量对能耗的影响	121
4.5 干磨	121
4.5.1 含水量限度	122
4.5.2 干法磨矿的燃料消耗	122
4.5.3 干磨的能耗	123
4.6 湿磨	123
4.6.1 湿磨的稀释要求	126
4.6.2 湿磨对水平衡的影响	128
4.6.3 湿磨对回收率和操作能力的影响	129

4.6.4	湿磨对球、棒和衬里磨损的影响	130
4.6.5	湿磨对反应器和滤液浓度的影响	130
4.6.6	酸性水磨矿的进展	131
4.7	闭路磨矿	132
4.7.1	磨矿规格的一致性	133
4.7.2	湿磨分级装置	134
4.7.3	干磨分级装置	136
4.8	球磨机	137
4.8.1	操作参数	137
4.8.2	磨机选用	138
4.8.3	应用	139
4.9	棒磨机	139
4.9.1	操作参数	139
4.9.2	应用	144
4.9.3	磨机选择	144
4.10	摆锤式或环辊式磨机	145
4.10.1	作用原理叙述	146
4.10.2	磷矿颗粒在研磨压力下的变化	147
4.10.3	磨矿能力	147
4.10.4	磷矿质量常数	149
4.10.5	功率消耗	149
4.10.6	经济性	149
4.10.7	实例研究	149
4.10.8	最优化	150
4.10.9	改变磷矿质量时生产能力的评定	150
4.11	辊式磨机	151
4.11.1	操作叙述	151
4.11.2	生产能力	151
4.11.3	经济性	153
4.11.4	实例研究：磨机生产能力估算	153
	参考文献	154
第五章	反应系统	158
5.1	进料和计量	158
5.1.1	准确计量的必要性	158
5.1.2	计量设备	159
5.2	料浆反应器	161
5.2.1	设计考虑	161
5.3	搅拌	168
5.3.1	搅拌的作用	169
5.3.2	搅拌功率、搅拌流量和叶轮型式	169
5.3.3	功率-速度-尺寸模型	171
5.3.4	无量纲系数的实际使用	177
5.3.5	实例研究	179
5.4	机械消泡	180
5.4.1	理论基础	180
5.4.2	消泡叶轮的直径、速度和动力之间的关系	182

5.4.3	上部叶片的定位：动力消耗	183
5.4.4	安装消泡装置的数目和表面积与产量之比	183
5.4.5	液面上方空间高度	184
5.4.6	用产生泡沫的磷矿时的流型	184
5.4.7	消泡和冷却的结合	184
5.4.8	经济情况	184
5.4.9	实例研究	184
5.5	热量移除	186
5.5.1	热效应	186
5.5.2	现有热量移除技术的比较	186
5.5.3	空气吹扫冷却	187
5.5.4	真空闪蒸冷却	189
5.6	泵送和循环	191
5.6.1	按照反应系统的设计选择泵送或循环设备	192
5.6.2	泵送系统	193
5.6.3	经济情况：投资和能耗费用	194
5.7	氟排放的控制	194
5.7.1	气体洗涤的目的和必要性	194
5.7.2	气体洗涤设备	196
5.7.3	实例研究	202
	符号注释	204
	参考文献	204
第六章	过滤系统	207
6.1	基本原理	207
6.1.1	目的和准则	207
6.1.2	过滤方程的讨论	208
6.2	影响操作性能的因素	211
6.2.1	料浆的物理性质	211
6.2.2	利用添加剂改进过滤性能：絮凝剂	212
6.3	过滤和滤饼洗涤图；整个过滤系统的 P_2O_5 平衡	213
6.3.1	过滤和洗涤图	213
6.3.2	滤饼的洗涤	216
6.3.3	预抽吸	217
6.4	操作人员的专门技能和日常问题	218
6.4.1	生产实践中过滤机的运转	218
6.4.2	过滤机超负荷	219
6.4.3	过滤质量差的结晶	220
6.4.4	滤布的堵塞；水氟钙钇矾	221
6.4.5	过滤机管道系统的结垢	222
6.5	过滤机的选择	223
6.5.1	过滤机类型	223
6.5.2	选择的依据	224
	参考文献	227
第七章	磷酸浓缩系统	228

7.1 过程设计考虑	228	9.2.1 物料平衡	269
7.1.1 影响过程设计的因素	229	9.2.2 设计问题	270
7.1.2 单级还是多级?	230	9.2.3 渗漏	272
7.1.3 热平衡和能量费用	230	9.2.4 氟的排放	273
7.2 设备设计的考虑	232	9.2.5 石膏池堆置的经济性	274
7.2.1 热交换器	232	9.3 有用产品	275
7.2.2 汽包	236	9.3.1 墙粉和墙粉制品	275
7.2.3 冷凝器	236	9.3.2 水泥缓凝剂	275
7.2.4 真空泵	237	9.3.3 硫酸和水泥	276
7.2.5 酸循环泵	237	9.3.4 土壤调理剂	278
7.3 过磷酸	238	9.3.5 硫酸铵	278
参考文献	238	参考文献	278
第八章 产品酸中的杂质和淤渣	240	第十章 腐蚀	281
8.1 产品酸中的杂质	240	10.1 磷酸生产中的腐蚀问题	281
8.1.1 工艺过程杂质	240	10.2 引起腐蚀的因素	282
8.1.2 磷矿带入的常见杂质	241	10.2.1 周边速度	282
8.1.3 痕量元素	243	10.2.2 温度	282
8.2 湿法磷酸淤渣	244	10.2.3 硫酸	283
8.2.1 淤渣的起源	244	10.2.4 氟	283
8.2.2 一般淤渣的组成	245	10.2.5 氯	283
8.2.3 淤渣量的预测	246	10.2.6 磷酸的还原性质	286
8.2.4 对酸的质量要求	246	10.3 腐蚀的即时监测	287
8.3 去除淤渣的方法	247	10.4 推荐用于磷酸生产的合金	287
8.3.1 留存于最终产品中	247	参考文献	288
8.3.2 两次沉降: 底流循环	247	第十一章 投资和生产成本	289
8.3.3 沉降后随底流过滤	248	11.1 投资费用	289
8.3.4 中间净化	248	11.1.1 定义和厂址因素	289
8.3.5 尽量减少淤渣中的磷酸 盐沉淀	250	11.1.2 投资费用曲线	290
8.4 澄清设备	250	11.2 生产成本	291
8.4.1 传统澄清法: 沉降槽	250	11.2.1 成本组成	291
8.4.2 层板式增稠器(倾斜 板式沉降槽)	252	11.2.2 实例研究	292
8.4.3 过滤	254	11.3 维修费用	293
8.4.4 倾析式离心机	254	11.3.1 原料	294
8.5 铀回收	256	11.3.2 装置规模	294
8.5.1 基本萃取流程	257	11.3.3 装置年龄	295
8.5.2 萃取原理	257	11.3.4 工艺设计的影响	295
8.5.3 溶剂	257	11.3.5 地理影响	296
8.5.4 需处理酸的浓度	258	11.3.6 年度停车	296
8.5.5 工艺	258	11.4 不同磷矿的经济比较	297
8.5.6 使用的几个主要方法	260	11.4.1 第一步: 情况分析	297
8.5.7 铀回收对磷酸厂的影响	263	11.4.2 建立数学模型	298
8.5.8 铀回收装置的经济性	263	11.4.3 成本比较计算: 对两种 不同磷矿质量的实例研究	300
参考文献	264	符号注释	304
第九章 石膏的处理	266	参考文献	304
9.1 排入流动水域	266	附录A 磷矿数据表	305
9.2 在陆地上筑堤修池	268	A.1 使用说明	305
		A.1.1 目的	305

A .1.2 资料内容及使用方法	305
A .2 数据表	307
表 1 阿尔及利亚翁克山矿	307
表 2 巴西塔皮拉矿	308
表 3 芬兰锡林贾维磷灰石	308
表 4 A 以色列津磷矿	309
表 4 B 以色列奥隆磷矿	309
表 5 约旦73-75BPL矿	310
表 6 A 摩洛哥胡里卜盖 70-71BPL矿	310
表 6 B 摩洛哥尤素菲亚 74-75BPL矿	311
表 6 C 摩洛哥尤素菲亚 68-69BPL矿	311
表 7 塞内加尔塔伊巴矿	312
表 8 A 多哥78-80BPL2矿	312
表 8 B 多哥达格巴蒂70BPL矿	313
表 9 突尼斯拉维姆迪拉矿	313
表 10 A 美国佛罗里达72BPL矿	314
表 10 B 美国佛罗里达68-70BPL矿	314
表 10 C 美国得克萨斯海湾72BPL矿	315
表 10 D 美国煅烧双浮选北卡罗	

莱纳精矿	315
表 11 苏联科拉80 BPL矿	316
表 12 叙利亚赫奈菲斯 68-72BPL矿	316

附录 B 有用图表	317
B .1 表	317
表 B 1 磷矿和磷酸盐产品的历年价格	317
表 B 2 一般单位的换算因子	317
B .2 图	319
图 B.1 磷酸的相对密度	319
图 B.2 P ₂ O ₅ 浓度 (重量百分率) 对相对密度的影响	320
图 B.3 磷酸的比热容	321
图 B.4 纯磷酸的 P ₂ O ₅ 浓度和温度 对粘度的影响	321
图 B.5 粗磷酸 (佛罗里达矿) 的 P ₂ O ₅ 浓 度和温度对粘度的影响	322
图 B.6 不同绝对压力下 P ₂ O ₅ 浓度对佛罗 里达磷酸沸点的影响	322
图 B.7 纯磷酸浓度对蒸气压的影响	323
图 B.8 佛罗里达矿粗制磷酸浓度对 蒸气压的影响	323

第一章 磷酸生产的化学原理和经济问题

1.1 磷酸及其工艺过程

磷酸是一种重要的中间化工产品，主要用于肥料工业。1980年全世界磷酸生产能力大约提供了相当于33Mt的 P_2O_5 ●。

全世界消费的 P_2O_5 中约有90%用于肥料工业(见表1.1)⁽¹⁾。

表 1.1 世界 P_2O_5 消费量和用途

	P_2O_5 (×1000t)	百分率		P_2O_5 (×1000t)	百分率
肥料	32,000	90	水处理	90	0.25
洗涤剂	1,590	4.5	齿科、牙膏	80	0.22
动物饲料	1,180	3.3	灭火剂	40	0.11
食品和饮料	240	0.7	其他	110	0.3
表面处理	230	0.6	合计	35,600	100

虽然现在已有许多工艺可供生产不同种类的磷肥，因而磷酸并不是非要不可的中间产物，但是磷肥中所含 P_2O_5 的60%左右目前是用磷酸加工制造的。

要生产如此大量磷酸，磷酸生产用的原料磷矿显然须在世界许多地区开采。磷矿一般属于两种重要地质来源：

1. 沉积源；
2. 火成和变质源。

最易开采的磷矿床都是在大型沉积盆地中发现的，研究这些大约7000万年以前形成的磷矿床岩层的结果产生了许多理论⁽²⁾；例如，气候、海洋潮流和地理因素都影响磷矿的沉积。这些沉积矿床一般均与来源于生物的物质共生，因而含有有机化合物。这些磷矿矿体厚度变动很大，中间存在其他无用物质或渗透脉石的类似矿石的沉积层夹层⁽³⁾。

从上述情况看来，沉积磷矿变化多端，且同一矿源也有不同组成。火成和变质磷矿也有很大变动，因为它们的地质结构类型和复杂的矿物组合几乎变化无穷，化学组成中还发生大量取代过程⁽⁴⁾。这类矿大约占总产量的15%。

大多数磷矿，不论其来源如何，都得精选或富集后才能使用或在国际磷矿市场上出售，商品磷矿或“磷酸盐矿”有一个共同的特点，即所含的磷酸盐都具有磷酸盐-氟-钙结合成的磷灰石结构。磷矿生产商将其产品的含量以BPL●品位表示，最近的文献则采用TPL(总磷酸钙)单位。

由于需要量增多，因而原来的高品位矿产地(主要是摩洛哥、美国和苏联)不再能满足需求，另有大约27个国家和地区正在开采新矿床。它们的质量和组成差异很大，1974年原料价格普遍上涨意味着某些过去认为不经济或质量过低的磷矿床和品位目前正在得到开发。所

● P_2O_5 ：磷矿和磷肥中所含的五氧化二磷当量。

● BPL是 bone phosphate of ii (骨质磷酸钙)的英文缩写，系指 $Ca_3(PO_4)_2$ 。要将BPL品位换算成 P_2O_5 品位可除以2.183。

以，价格较低、质量较差的磷矿的市场开始不断扩大。

在富集阶段，同一种矿可用不同方法处理以除去脉石和伴生杂质，这就更增多了成品磷矿的种类。因此很明显，依赖种类繁多、组成经常变动的原料的磷酸工艺必须使自己不断适应这种状况。

磷酸可通过两条主要加工途径从这些原料制得：用硫酸分解的湿法和用电能在第一阶段生产元素磷的电炉法。以目前能源价格计，电炉法虽能处理品位较低的磷矿，但除了在需要元素磷的场合外，多半已被放弃。湿法占目前磷酸生产的90%，是本书的主题。

湿法磷酸工艺由于本身的特点保留了原来磷矿中存在的大多数杂质，后又再进入生成的磷酸中。因此，磷矿的种类不仅影响所用的方法，而且还影响生成磷酸的组成和特性。

湿法磷酸工艺将在以后几节描述。它主要包括硫酸分解以及反应产生的硫酸钙结晶和生成磷酸的分离。分解和过滤分离这两个过程的特征很容易根据矿的性质和所含杂质判断。

除磷酸钙外，磷矿还含有10—15种主要杂质及其它10多种痕量元素[●]，许多矿中存在的有机物还未计算在内。矿中所含的每一种元素都以它自己的传递系数进入成品酸和固体废物。

本文不拟一一列举杂质对湿法过程产生的所有影响，但其中一些较常见的影响如下：

1. 对结晶的影响：由于存在各种杂质而造成硫酸钙结晶质量的差异，可使两种磷矿的过滤速度相差4倍。

2. 结垢：容器和管道中产生各种淀积物，使得传热系数和管道中的压力降发生重大改变。

3. 形成淤渣：有些杂质在贮存的成品酸或最终浓酸中产生继沉淀。这些淤渣是磷酸生产厂难以解决的问题。

4. 腐蚀：尽管采用高级合金钢，可是泵叶轮和搅拌涡轮仍会因腐蚀而迅速损坏。

有许多杂质即使采用冗长的步骤，还是不能从磷矿或生成磷酸进行精确的定量分析。例如，不同实验室对同一种磷矿试样作测定时，铁或铝含量的绝对偏差可达15—25%。

如果上面列出的这些湿法磷酸工艺特有的问题还不足以使人气馁的话，那末请再考虑一下产生的粉尘、泡沫、有毒和腐蚀性氟化物气体等等带来的困难。这些抑制因素不仅排除了采用现代工厂通常所需的精密设备和测试仪表的可能性，而且使磷酸工业成为环保机构及其他关心生态学的部门所瞩目的对象。

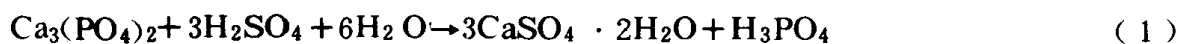
从上述情况看来，磷矿的知识和磷酸的工艺显然有点捉摸不定。象“工艺”或“计算”这些说法在这个场合必须很小心地使用，因为有时可以用传统的计算方法，有时只好依赖经验根据类似情况进行的简单估计。

使读者了解在磷酸工艺中应当计算什么和怎样进行计算是本书的宗旨。各个作者工作在磷酸厂的粉尘和废气中看着滤饼堵塞管道的现象已经有了许多年，这些经验可能对读者有所教益。

和人类一样，磷矿也是因为它们的变化从来就不是始终如一，所以每回都得区别对待。即使你对磷矿已经十分了解，仍得每天采用一种新的方式与它打交道。

1.2 湿法磷酸生产的化学原理

湿法磷酸的生产是在二次大战后急剧发展起来的。磷矿中的钙转化与硫酸钙的简单过程的反应如下：



● 主要是重金属和稀土元素。

表 1.2 某些磷精矿的化学组成^①

国家和地区	矿名	品位 BPL	P ₂ O ₅	F	CO ₂	SO ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	N ₂ O	资料来源
澳大利亚	达切斯 (Duchess)	68	31.3	3.2	1.5	—	13.5	44.0	1.4	1.5	0.3	0.5	1
巴西	雅科皮朗加 (Jacupiranga)	—	35.3	1.3	7.3	0.0	0.8	53.6	0.2	0.3	1.4	—	2
巴西	阿拉卡 (Araka)	—	35.7	2.6	1.1	—	0.6	48.0	0.6	2.6	0.1	0.1	4
巴西	卡塔拉奥 (Catalao)	88	40.3	2.6	0.2	0.0	0.8	52.9	0.2	0.8	0.1	0.3	4
埃及	阿布塔图 (Abu tartur)	—	30.0	3.1	2.8	2.3	2.1	45.0	1.5	1.5	1.0	—	2
芬兰	西利纳维 (Silinarvi)	80	36.8	2.6	4.3	0.0	2.7	51.6	0.3	0.6	1.1	0.3	4
伊拉克	阿卡沙特 (Akashat)	—	31.4	3.8	2.8	1.9	2.0	54.2	0.4	0.3	0.6	—	2
约旦	鲁塞伊法 (Russeifa)	66/68	30.8	3.5	6.6	0.8	6.4	50.4	0.3	0.2	0.0	0.5	4
摩洛哥	胡里卜加 (Khoribga)	70/75	32.0	3.9	5.6	1.9	2.3	51.8	0.4	0.2	0.5	0.9	4
瑙鲁		81	37.2	3.4	2.4	0.0	0.0	52.1	0.4	0.2	0.4	—	2
秘鲁	塞舒拉 (Sechura)	66/67	30.5	2.9	4.6	2.5	2.5	46.7	0.7	0.8	0.6	1.7	4
南非	帕拉博拉 (Palabora)	79/80	36.5	2.5	4.5	0.1	1.0	52.0	0.2	0.7	2.0	0.3	4
撒哈拉	布克拉 (Bu craa)	80	36.7	3.8	—	0.5	—	53.7	0.3	0.3	—	—	1
塞内加尔	塔伊巴 (Taiba)	80	36.7	3.7	1.8	0.0	5.0	50.0	1.1	0.9	0.0	0.3	4
多哥		—	36.4	3.8	1.6	0.3	4.5	50.5	1.0	1.0	0.1	0.2	4
突尼斯	穆拉雷斯精选矿 (Moulares lavé)	65	29.6	—	6.8	3.3	2.8	50.4	0.4	0.4	0.7	—	4
苏联	奇利赛斯克 (Чилисанский)	52	23.8	3.0	5.3	—	—	29.3	—	2.0	0.7	—	1
苏联	科拉 (Кола)	85	39.1	2.9	2.0	0.0	2.0	50.5	0.9	0.5	0.1	0.6	4
苏联	卡拉-塔乌 (Ка ра-Тай)	61	28.0	3.0	6.0	0.9	—	43.0	—	1.5	2.2	—	1
苏联	金基谢普 (Кинджис Епу)	61	28.0	3.0	6.0	—	—	29.3	—	2.6	0.7	—	1
美国	佛罗里达 (Florida)	68	31.2	3.7	3.8	1.1	9.0	46.7	1.1	1.5	0.5	0.5	4
美国	佛罗里达	70	32.1	3.7	3.5	1.1	3.0	47.2	1.1	1.4	0.5	0.5	4
美国	佛罗里达	75	34.3	3.9	3.1	0.9	3.7	49.2	1.1	1.1	0.3	0.5	4
美国	北卡罗来纳 (N. Carolina)	72	32.9	4.0	2.2	2.2	—	52.8	0.5	0.8	0.6	1.0	4
美国	田纳西 (Tennessee)	74	33.7	3.0	8.6	—	7.5	47.6	1.8	2.2	0.1	—	1
越南	Kamdheng	78/79	36.1	2.2	4.5	0.0	0.1	51.2	1.7	0.8	0.3	—	2

① 较详细的分析数据见附录A。

来源:1. 英国硫磺公司(British Sulphur);2. 世界银行;3. 国际过磷酸钙制造商协会 (ISMA);4. 作者的资料。

然而,实施时由于采用的工艺并不那么简单。虽说磷矿分解和硫酸钙生成各自进行,但硫酸钙结晶(石膏或半水物)随后须从生成的磷酸中分离出来。

这种分离必须极其完全,因为按目前的磷酸价格计,即便在过滤机中产生少量损失,也会很快地影响操作的经济性。正确操作的工厂在正常运转条件下过滤时损失0.5%的酸。这个数字在开车时要高一些,但测定平均值不应超过1%(随同废弃石膏带走的废液中酸损失的测定平均值,不包括石膏中所含的结合P₂O₅损失)。

反应槽结晶情况良好,过滤机分离效果也就好。然而,实践证明,这种结晶过程不易达到,为此已作了几十年的工作。在磷酸介质中实现良好结晶这门学问只是通过大量实验才达到了完善的地步。这就是它们长期进展缓慢的原因。早期生产厂曾不得不得出结论:由于多种原因,在工业规模进行磷矿和硫酸混合这个操作时必须十分谨慎。

由于磷矿多孔,反应极为迅速,不允许硫酸钙结晶有规则地生长。该反应又是高度放热,必须移去产生的热量,因为如果介质太热,生成的就不再是CaSO₄·2H₂O,而是半水物或无水物,它们会在过滤机上重新结晶。同时,若反应温度过高,磷矿就被堵塞在硫酸钙外壳(包裹层)内,造成分解率下降(未分解的P₂O₅大量损失)。

同理,工厂必须在较稀的介质(大约30% P₂O₅)中用仅含25%(体积)硫酸钙的反应料浆操作。在较浓的介质中,粘度会变得过高,蒸气分压过低,以致无法进行二水硫酸钙的正常

反应，结果将形成其他结晶使过滤以及石膏结晶不能顺利进行。

在一次和二次大战期间建立的第一批湿法磷酸厂一般每日生产25t 至50t P_2O_5 。由于对混合和搅拌问题了解得很不够，所以反应介质并不完全均匀，而且高度过饱和。因此，分离质量很差的结晶时便采用了倾析这个需要庞大设备的操作。

作者曾有幸见过这样一个尚未拆除的装置。反应物在备有缓慢转动的巨大木制搅拌桨的预混合器里混和，并在庞大的反应槽内完成反应。石膏倾析分离以这样的操作规模，总共需要700m³才能从当时供应的高品位磷矿中每日生产20t 25% P_2O_5 的磷酸。为了降低预混合器里的过饱和度，在一长串反应槽里完成反应后将料浆循环。

硫酸钙在 P_2O_5 浓度较高的介质中结晶的问题引起许多研究人员的兴趣，早在1930年诺登格林（Nordengreen）就申请了通过形成半水物（ $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ）或无水物（ $CaSO_4$ ）制取较高浓度（40% P_2O_5 ）磷酸的专利。可是，该法与其他方法一样，在工业规模上常常碰到困难。在70年代以前，在工厂里，除了二水硫酸钙以外，其他结晶形式从未能以较高的得率顺利运转过。

是日本人在这方面作了大量研究后设法建立了第一批完整的工业装置，通过过滤在第一段沉淀出的半水物再结晶石膏获得了可以接受的得率。制得纯度较高的石膏以便随后加以应用的想法是开发这个方法的主要原因之一，因为用来生产水泥的天然硫酸钙是一种日本缺少的矿物。

60年代出现了半水物-二水物流程（或二水物-半水物流程）热，它们大多使硫酸钙进行两次分离。这类流程是否经济有时令人怀疑，因为使回收率提高2%（每吨 P_2O_5 6美元）和浓度提高百分之几，对于往往有副产蒸汽可用于磷酸浓缩过程的工厂来说，不一定能抵销所增加的投资和维修费用。

可是，困难的目标看来成了动力：尽管存在着大量技术难题，并有不少因工业化失败而重新改回二水物路线，但现今世界上总共大约300家磷酸工厂中还是有60家左右在以非二水物路线运转，它占工厂总数的20%，占生产能力则不到20%，因为它们大多属于中型或小型装置。这些非二水物装置大多（两家中约有一家）采用日本的日产公司流程，它使半水物重新结晶为二水物，只用一次过滤。这里应提及最近的一个重要情况：一家荷兰磷酸生产公司有两家工厂同时运转，一家用二水物流程，另一家则用一段半水物流程。1982年该公司在深入研究了这两个工厂的具体能源经济性后，决定将二水物工厂改为第二个半水物工厂。

在二水物法加工中，混合和搅拌的重要性逐步得到重视。接近60年代末时，一家法国公司设计了一家用单个反应槽的工厂，证明只要分散充分和反应容积足够，快速分解和良好结晶可同时一起进行。在到达过滤机的结晶统计的年龄分布似乎不象过去那么显得重要。

单个反应槽的想法引起工程技术人员的强烈兴趣，甚至过去相信多槽操作的人也把这些槽以隔室形式放入一个壳体内，同时用泵进行循环。新颖单槽反应器的崇拜者们发挥了充分的想象力，申请专利中有不少奇特的形状：从蛋形一直到雪茄烟形。不过其中只有浅圆筒、长方体和蛋形继续存在，且保持一定数量。其他的大体已被淘汰，甚至由于太大而无法在博物馆内保存下来。

搅拌技术的进展可根据反应中每米³消耗的能量以及每日产量需要的反应总容积来衡量。迟至50年代末，一些工程公司还建议每日每吨 P_2O_5 采用7m³反应容积，而今对于二水物流程一般推荐1.5—1.8m³。这样还留了一些余地，因为许多工厂超负荷时在1m³以下操作（每日

每吨 P_2O_5 $1m^3$ 在理论上大约相当2.5小时的反应时间)。

在美国佛罗里达、比利时、法国、英国、突尼斯等五个地方同时开发了多少有点类似的二水物技术。比利时和佛罗里达开发了同一流程，即普雷荣 (Prayon) 流程。在世界各地的二水物中以它的规模最大，数目最多，约占磷酸总产量的一半。法国的鲁纳·普朗 (Rhône-Poulenc) 流程名列第二，有大约50家工厂。然后是贾科布斯-多尔 (Jacobs-Dorr) (过去称为多尔-奥利弗 (Dorr-Oliver)) 流程，有27家工厂。最后是英国的法埃申斯 (Fisons) 流程和突尼斯的斯法克斯 (Sfax) 工厂研制成的SIAPE流程，后者特别适用于低品位发沫磷矿 (图1.1)。还有一种新的流程，即海湾-斯温森 (Gulf-Swenson) 等温流程，几年前方才出现，已有6家工厂采用。

在60年代后期和70年代，工厂规模增大，1000t P_2O_5 的工厂逐渐成为标准的规模。可是，



图 1.1 突尼斯斯法克斯的SIAPE流程工厂外观

生产装置规模的不断扩大也因表面积相对减少而产生了一些问题，过去用空气箱鼓泡 (这是一种粗糙的系统，如果要用的话，也只应在实验室内) 进行的冷却是料浆表面积的函数。该系统需耗用大量能量 (需要使大量空气强制经过料浆)，而热交换效果很差。因此，就必须排出大量污染的空气 (每日每100t P_2O_5 要排出 $70,000m^3/h$)。

与此同时，还提出了一些仍然采用空气循环，但料浆喷淋过程中，以空气除去热量可以节省能量。然而，冷却还是需要一定数量的空气，而且反应槽需要的表面积与体积之比趋向于装置愈大，愈接近于扁平状 (有如法国卡门伯特干酪形状)。

在真空冷却中，料浆泵送入真空室，蒸发 (由此而产生的冷却) 瞬间发生而与反应槽的表面积无关，从而使这种系统较易放大。可是费用较高，而且代替空气排出了大量污染的冷却水。

由于过滤机尤其是圆形过滤机的改进，过滤技术大有进步，其尺寸已经可以适应每日1200—1800t P_2O_5 的生产能力，新设计的过滤机尺寸甚至更大。用热水循环一次或两次进行逆流洗涤得到了极好的过滤效率。60年代塑料的出现意味着可以取代不锈钢管和分离器，从而降低了投资和维修费用。

过滤机转速目前已经提高；鉴于过滤率随过滤机转速而提高，因而已有可能大大增加每米²有效过滤面积所过滤的吨数。每4分钟旋转一周的过滤机与每8分钟旋转一周的过滤机相比，每米²要多过滤1.4倍。

这个事实再加上滤布的改进，表明现在用佛罗里达磷矿时每米²很容易生产7t P_2O_5 (按每4分钟旋转一周计)，且过滤效率超过99%；然而上述数字在20年以前只能是幻想，尽管当时的磷矿质量极高。

当前的发展有点偏离了磷酸技术长期以来遵循的方向。这是因为来源不同的较低质量原料的上市。随着价格的增长，不少已探明的矿床过去由于质量或利润原因而没有开采，现在却在不断增加供应量，主要是在国内市场。因此，新建厂必须简单，耐用 (新的磷矿往往腐蚀性较强)，易于操作 (当地农民经过适当培训后应能进行操作)，如图1.2所示。

这些新的进展使15年前由于更精巧流程的出现而被认为注定要逐渐消失的二水物流程重

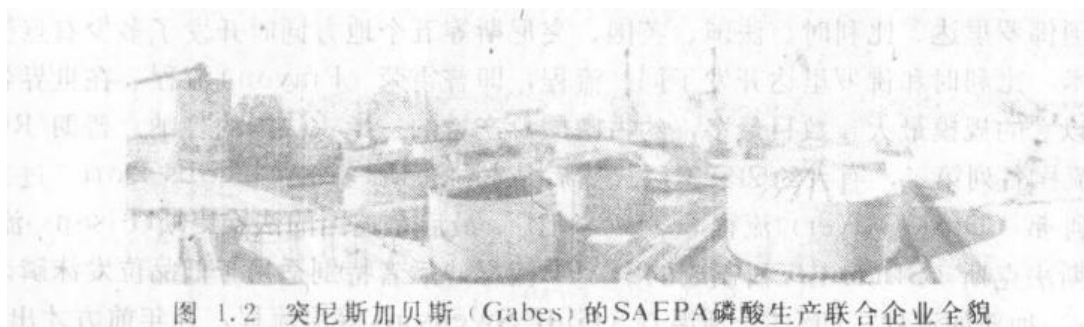


图 1.2 突尼斯加贝斯 (Gabes) 的SAEPA磷酸生产联合企业全貌

新复苏了。今日，即使使用世界磷矿市场中出现的陌生新矿种，二水物流程仍不失为一个能保证经济地生产磷酸的可靠流程。

1.3 原 料

1.3.1 磷 矿

世界磷矿产量和资源

1981年世界磷矿产量估计与138Mt商品矿。磷是地壳中第十一种最常见的元素， P_2O_5 含量在1%以上的矿物约有200种，但对于磷酸工业最重要的是磷灰石族⁽⁵⁾：



如果按1975年的价格估计可经济开采的数量，那末商品磷矿的世界储量是117,000Mt（根据美国矿务局数据）因此，不应为担心矿床缺乏而限制目前磷矿产量的增长率。

如前所述，存在着两种主要类型的磷灰石矿床：沉积型和火成型。沉积矿床是磷矿生产中最重要：目前世界产量中约有85%属于该类型。沉积和火成磷矿均伴生有大量杂质。

沉积矿由于伴生的脉石类型不同而具有范围很广的化学组成。沉积矿与火成矿相比含有较多的碳酸盐和氟化物，通常还有较多的铁和铝。它们是一种多孔物质，可以为化学反应提供巨大表面。它们大多含有机物，使得磷酸和最终成品发沫和带色。

最大的沉积矿开采区在佛罗里达和摩洛哥，两地总共约生产60Mt商品矿，火成矿主要在苏联（科拉）、南非和巴西生产。

开采和富集

要使一种磷矿能进入国际市场，须将该矿采出、精选、运送至最近港口，再用船运至磷酸工厂或其他磷矿工业用户。只有当这些作业的总成本符合磷酸盐工业当前的经济需要，而且磷矿又能满足一定的质量标准时，一个矿床从经济观点看才具有开采价值。

磷矿开采或是露天进行或是地下进行。露天开采（图1.3和1.4）包括除去遮盖磷酸盐层的剥离层，以及用机铲或水压方法回收矿石。露天开采的经济与否主要取决于剥离层和矿层的厚度以及开采矿层中 P_2O_5 的回收率。

从经济性看，每回收1t矿容许除去1.5—2m³物料。若剥离层过厚，则须选用地下开采，例如就象突尼斯、约旦、埃及和苏联科拉火成矿那样（图1.5和1.6）。

磷矿的富集或提高品位要求使用一些不同的技术，在最有利的条件下，要达到30% P_2O_5 左右的商品品位，只需进行筛选和干燥，如摩洛哥、瑙鲁和圣诞岛（Christmas Island）的矿。

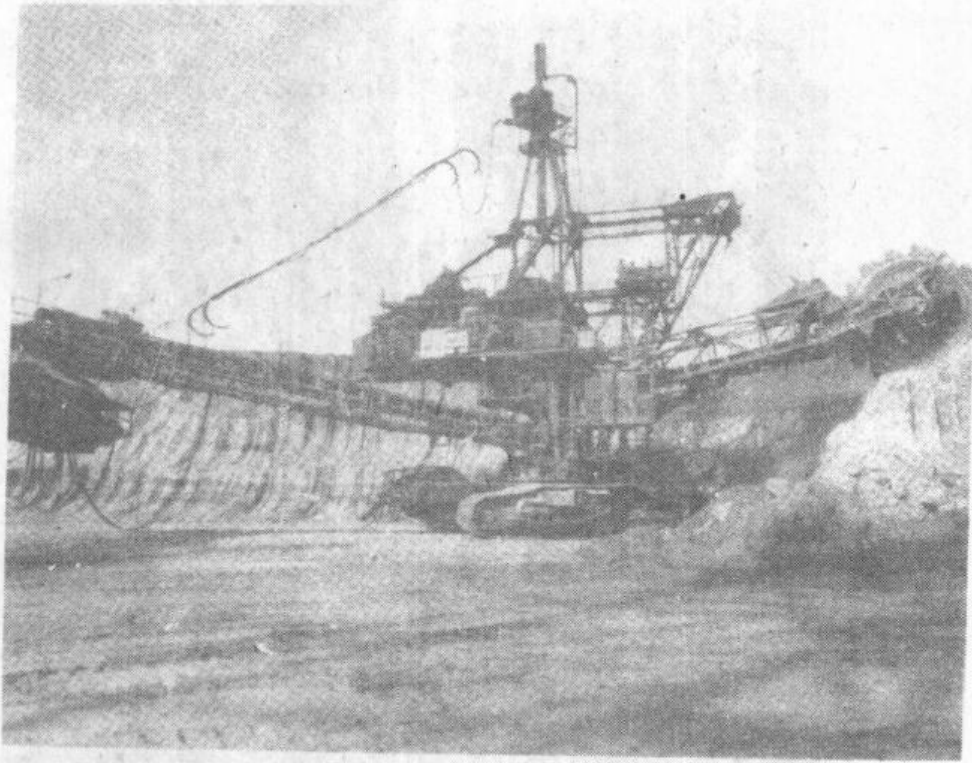


图 1.3 多哥某矿山除去剥离层



图 1.4 摩洛哥的露天采矿

可是，在大多数场合，矿的质量没有那样好，需除去一些副产杂质。对于沉积矿，在大多数情况下，适于经济地精选磷矿的技术是：破碎和筛选或研磨，接着进行气流选择粒度以及用水力旋流器或分级器洗涤和脱泥，这些技术都是根据选择粒度的原理。磷矿粒子往往以 $60\text{--}80\mu\text{m}$ 和 $1000\text{--}1400\mu\text{m}$ 的粒度范围存在。

、浮选是另一种矿石精选技术，也适用于磷矿，在需要从矿中除去二氧化硅时可应用这种方法。但是方解石（ CaCO_3 ）是磷矿中很常见的一种副产物，很难浮选分离

一项使用不太多的技术是煅烧。有时选用该法来分解方解石，但即使释出了 CO_2 ， CaO 还是与矿一起留了下来，且不易洗涤沥取。煅烧还能破坏有机物，防止以后的化学处理过程



图 1.5 突尼斯老式地下采矿



图 1.6 突尼斯的现代地下采矿

中发沫，因而，该法在有几个工厂中仍得到应用（如以色列和北卡罗来纳）(图1.7)。

初步化学评价

不含杂质、过滤率高且硫酸单耗低的理想磷矿是不存在的。每种磷矿有它自己的特性。