

普通通过磷酸钙工艺设计手册

南京化学工业公司设计院 编

化学工业出版社

普通过磷酸钙工艺设计手册

南京化学工业公司设计院 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本手册系按照普通过磷酸钙新建或扩建、改建工程的工艺设计基本要求编写，主要内容包括设计前的准备工作、生产普通过磷酸钙的物理化学原理及工艺条件、生产方法及工艺流程、设备选型、工艺计算、车间配置、造粒、氟的回收利用、“三废”的防治、设计技术经济指标、常用材料等。为了便于实际使用，在工艺流程、车间配置及工艺计算方面分别列举了一些实例，并在书后附有常用的数据和图表。

本手册可供从事普通过磷酸钙工艺设计、生产的技术人员使用，也可供化工院校的师生及从事普通过磷酸钙生产的工人参考。

普通过磷酸钙工艺设计手册

南京化学工业公司设计院 编

化学工业出版社出版

(北京和平门七区十六号楼)

北京市大兴诸营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₁₆印张47¹/₂插页2字数1207千字印数1—3.61万

1983年5月北京第1版1983年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3451定价4.90元

前 言

普通过磷酸钙（又名过磷酸钙，简称普钙）是磷肥中历史最悠久的一个品种。近年来各国虽竞相发展高效复合肥料，但在磷肥品种结构中，至今普钙仍占有一定的地位。根据统计，1974/1975年度世界磷肥总产量为4271.7万吨 P_2O_5 ，其中普钙为1223.5万吨 P_2O_5 ，占磷肥总产量的28.6%。日本UNICO公司综合各方面的资料，经过分析后预测1984/1985年度世界磷肥总产量将达5827.8万吨 P_2O_5 ，其中普钙为1424.1万吨 P_2O_5 ，占磷肥总产量的24.4%；还预测1985/1986年度世界磷肥总产量将达5849.8万吨 P_2O_5 ，其中普钙为1432.8万吨 P_2O_5 ，占磷肥总产量的24.6%。虽然普钙的比重预测将下降约4%，而产量仍将会增加约200万吨 P_2O_5 。

我国在解放前仅台湾省有一个规模很小、生产十分落后的普钙厂，解放后在党的正确领导下，磷肥工业得到了迅速发展。在磷肥品种中，以普钙发展最快，其产量约占我国磷肥总产量的三分之二（不计磷矿粉的产量，且均按有效成分计算）。其中，中小型普钙厂的生产能力占普钙总生产能力的三分之二以上。因此，普钙厂特别是中小型普钙厂是磷肥生产的一支主要力量。为了适应从事普钙设计、生产的技术人员和工人进行新建、扩建或改建普钙厂的需要，我们编写了《普通过磷酸钙工艺设计手册》一书。

在编写过程中，曾得到很多工厂和有关单位的大力支持与协助，特此表示感谢。

由于我们的水平有限，且对全国为数众多的普钙工厂的调查研究既不全面，又欠深入；对各有关科研、设计单位的研究、设计和建设经验总结学习不够，因而本手册必然存在缺点和错误，我们诚恳地期望读者批评指正。

参加编写的人员有：徐景明、方天翰、吴自恒、陈玉如、文遐鼎、殷世忠、杨明伟、童鹤祥、张文辉、裴中一、于国昌、杜永龄、吴敏求、郭素玉等同志。

编者 1981年9月

目 录

前言

第一章 设计前的准备工作..... 1

- 第一节 设计基础资料的搜集..... 1
- 第二节 对磷矿和硫酸质量的一般要求..... 2
- 第三节 加工试验要求..... 2
- 第四节 厂址选择的基本原则..... 3
- 第五节 扩建、改造的设计准备..... 4

第二章 生产普通过磷酸钙的物理化学原理及工艺条件..... 5

- 第一节 生产普通过磷酸钙的物理化学基础..... 5
- 第二节 生产普通过磷酸钙的工艺条件..... 9
- 第三节 氟的回收利用..... 16

第三章 磷矿贮运及加工..... 22

- 第一节 卸矿..... 22
 - 一、汽车卸车..... 22
 - 二、火车卸车..... 22
- 第二节 原矿仓库..... 23
 - 一、仓库设计的基本原则..... 23
 - 二、计算方法举例..... 26
- 第三节 磷矿粗碎..... 28
 - 一、概述..... 28
 - 二、颚式破碎机..... 29
 - 三、反击式破碎机..... 31
- 第四节 磷矿粉碎..... 34
 - 一、风扫磨..... 34
 - 二、悬辊磨..... 102
 - 三、烘干加球磨..... 107
 - 四、湿法磨..... 115
- 第五节 常用的运输及提升

设备 132

- 一、胶带输送机 132
- 二、螺旋输送机 138
- 三、斗式提升机 142
- 第六节 辅助设备 150
 - 一、板式给料机 150
 - 二、圆盘给料机 154
 - 三、电磁振动给料机 160
 - 四、星形下料机 162

第四章 混合化成的流程、主要设备选型及计算方法 164

- 第一节 供、配酸及酸、矿加料的流程、主要设备选型及计算方法 164
 - 一、供、配酸的流程、主要设备选型及计算方法 164
 - (一) 供、配酸的流程叙述 164
 - (二) 供、配酸的主要设备选型 166
 - (三) 配酸计算方法举例 208
 - 二、酸矿加料流程、主要设备选型及计算方法 215
 - (一) 手控酸、矿加料设备 215
 - (二) 遥控、自控酸、矿加料流程及设备 218
 - (三) 酸矿加料系统的自动控制及主要仪表选型 220
 - (四) 计算方法举例 232
- 第二节 混合化成的流程、主要设备选型及计算方法 234
 - 一、混合化成工艺流程

| | | | |
|-------------------|-----|-------------------|-----|
| 叙述 | 234 | (二) 鲜肥熟化的试验 | |
| (一) 间歇法 | 234 | 数据 | 343 |
| (二) 半连续法 | 235 | (三) 快速熟化的途径 | 344 |
| (三) 连续法 | 235 | 二、熟化仓库及转堆运输 | |
| (四) 浓酸矿浆法 | 239 | 设备 | 345 |
| (五) 其他方法 | 240 | 三、计算方法举例 | 345 |
| 二、混合化成主要设备 | | (一) 熟化(包括仓库)物料 | |
| 选型 | 241 | 衡算 | 345 |
| (一) 间歇法生产的主要设备 | | (二) 熟化物料翻堆方式 | |
| 选型 | 241 | 计算 | 348 |
| (二) 连续法生产的主要设备 | | (三) 熟化过程的主要设备计 | |
| 选型 | 242 | 算 | 351 |
| 三、混合化成计算方法 | | 第二节 中和工艺及计算 | |
| 举例 | 257 | 方法 | 354 |
| (一) 计算数据 | 258 | 一、中和工艺 | 354 |
| (二) 混合化成物料 | | (一) 中和剂的种类 | 354 |
| 衡算 | 258 | (二) 中和流程 | 355 |
| (三) 混合化成热量 | | 二、计算方法举例 | 356 |
| 衡算 | 276 | 第六章 造粒和成品包装流程、主要 | |
| (四) 混合化成主要设备 | | 设备选型及计算方法 | 363 |
| 计算 | 278 | 第一节 粒肥产品及其生产过程概 | |
| 第三节 氟吸收的流程、主要设备 | | 述 | 363 |
| 选型及计算方法 | 289 | 第二节 造粒部分 | 364 |
| 一、氟吸收工艺流程叙述 | 289 | 一、流程叙述 | 364 |
| 二、氟吸收主要设备选型 | 291 | 二、主要设备选型 | 366 |
| 三、氟吸收系统计算方法 | | (一) 造粒设备 | 366 |
| 举例 | 306 | (二) 干燥设备 | 371 |
| (一) 计算数据 | 306 | (三) 筛分设备 | 373 |
| (二) 氟吸收物料衡算 | 311 | (四) 破碎设备 | 376 |
| (三) 氟吸收热量衡算 | 318 | (五) 冷却设备 | 378 |
| (四) 氟吸收系统阻力 | | (六) 干燥尾气净化 | |
| 计算 | 320 | 设备 | 380 |
| (五) 氟吸收主要设备 | | 三、计算方法举例 | 382 |
| 计算 | 326 | (一) 计算数据 | 382 |
| 第五章 熟化中和的工艺、主要设备 | | (二) 物料衡算 | 383 |
| 选型及计算方法 | 342 | (三) 干燥过程热量 | |
| 第一节 熟化工艺、主要设备选型 | | 衡算 | 388 |
| 及计算方法 | 342 | (四) 干燥尾气净化系统阻力 | |
| 一、熟化工艺 | 342 | 计算 | 390 |
| (一) 熟化流程 | 342 | (五) 主要设备计算 | 390 |

| | | | |
|-------------------------|-----|-----------------------|-----|
| 第三节 成品包装 | 412 | 图 | 636 |
| 第七章 氟回收利用的流程、主要设 | | 二、年产5万吨普钙车间 | 636 |
| 备选型及计算方法 | 417 | (一) 原料工段工艺参考指标 | |
| 第一节 氟硅酸钠的生产 | 417 | 及车间配置图 | 636 |
| 一、间歇法合成氟硅酸钠 | 417 | (二) 混化工段工艺参考指标 | |
| (一) 合成部分 | 417 | 及车间配置图 | 642 |
| (二) 干燥部分 | 438 | (三) 氟加工工段工艺参考指 | |
| 二、连续法合成氟硅酸钠 | 450 | 标 | 646 |
| 第二节 冰晶石的生产 | 455 | 三、年产10万吨普钙车间 | 646 |
| 一、直接合成法冰晶石的 | | (一) 原料工段工艺参考指标 | |
| 生产 | 455 | 及车间配置图 | 646 |
| (一) 合成部分 | 455 | (二) 混化工段工艺参考指标 | |
| (二) 干燥部分 | 482 | 及车间配置图 | 646 |
| 二、氨法冰晶石的生产 | 516 | (三) 氟加工工段工艺参考指 | |
| (一) 合成部分 | 516 | 标及车间配置 | |
| (二) 干燥部分 | 540 | 图 | 656 |
| 第三节 氨法冰晶石生产的氨 | | 四、年产20万吨普钙车间 | 661 |
| 回收 | 557 | (一) 原料工段工艺参考指标 | |
| 第八章 普钙工厂的“三废”及其 | | 及车间配置图 | 661 |
| 防治 | 577 | (二) 混化工段工艺参考指标 | |
| 第一节 普钙工厂的“三废”及其 | | 及车间配置图 | 661 |
| 危害性 | 577 | (三) 氟加工工段工艺参考指 | |
| 第二节 普钙生产的主要污染物质 | | 标及车间配置 | |
| 的控制标准 | 578 | 图 | 664 |
| 第三节 防治普钙工厂“三废”的 | | 五、年产6万吨粒状普钙 | |
| 主要途径 | 592 | 车间 | 673 |
| 第四节 普钙工厂“三废”的一般处 | | 六、年产3000吨冰晶石工段(副 | |
| 理方法 | 592 | 产1000吨/年白炭黑) | 674 |
| 第九章 普钙设计工艺参考指标、车 | | 第二节 普钙设计技术经济 | |
| 间配置图和技术经济指 | | 指标 | 685 |
| 标 | 630 | 一、技术经济指标 | 685 |
| 第一节 普钙设计工艺参考指标及 | | 二、消耗定额 | 692 |
| 车间配置图实例 | 630 | 第十章 普通过磷酸钙生产常用 | |
| 一、年产3万吨普钙车间 | 630 | 材料 | 696 |
| (一) 原料工段工艺参考指标 | | 第一节 金属与合金材料 | 696 |
| 及车间配置图 | 630 | 一、碳钢 | 696 |
| (二) 混化工段工艺参考指标 | | 二、铸铁、铸钢 | 700 |
| 及车间配置图 | 630 | 三、不锈钢、铅、铜合金 | 702 |
| (三) 氟加工工段工艺参考指 | | 第二节 非金属材料 | 705 |
| 标及车间配置 | | 一、砖板衬里材料及耐酸混 | |

| | | | | |
|---|-----|--------------|---|-----|
| 混凝土 | 705 | 附表 4 | 硫酸溶液的密度 (比重), 浓度, 粘度 | 723 |
| 二、木衬 | 709 | 附表 5 | 硫酸的热容量, 热 含量 | 734 |
| 三、耐腐蚀涂料 | 710 | 附表 6 | 氟硅酸溶液比重, 氟在氟 硅酸溶液上面的蒸气压和 温度的关系 | 736 |
| 四、橡胶衬里材料 | 711 | 附表 7 | 氯化钠规格, 氯化钠物理 化学性质 | 737 |
| 五、玻璃钢 | 712 | 附表 8 | 硫酸钠物理化学 性质 | 739 |
| 六、聚氯乙烯塑料 | 713 | 附表 9 | 氟硅酸钠在盐酸、水、氯 化钠、氟硅酸、硫酸钠, 硫酸体系中的溶解 度 | 740 |
| 七、聚丙烯 | 716 | 附图 1、2 | I-X 图 | 743 |
| 第三节 材料腐蚀与施工方 法 | 716 | 附图 3 | 气体体积和温度压力的 关系 | 745 |
| 一、金属腐蚀速度计算式 | 716 | 附图 4 | 气体密度和温度压力的 关系 | 746 |
| 二、金属均匀腐蚀的两种评定标 准 | 716 | 附图 5 | 蒸汽管径的算图 | 747 |
| 三、几种金属材料的硫酸腐 蚀图 | 717 | 附图 6 | 空气及其他气体管径的 算图 | 749 |
| 四、部分普钙工厂主要设备用材 情况 | 718 | 附图 7 | 空气及其他气体在管中的 摩擦损失 | 750 |
| 五、用辉绿岩混凝土灌注混合机 搅拌桨叶的施工方法 简介 | 719 | 附图 8 | 速度、管径及输送量间的 关系 | 752 |
| 六、用耐酸橡胶衬贴混合机搅拌 桨叶的加压硫化施工方法 简介 | 720 | 主要参考书目 | | 753 |
| 附录 | 721 | | | |
| 产品及副产品标准 | 721 | | | |
| 附表 1 管内流体流速的参考 资料 | 724 | | | |
| 附表 2 固体物料的单位体积 重量 | 725 | | | |
| 附表 3 各种标准筛的关系 | 726 | | | |

第一章 设计前的准备工作

第一节 设计基础资料的搜集

设计工作开展前搜集必要的基础资料，进行细致的调查研究工作，是顺利进行设计的必要条件，对选择正确的设计方案是十分重要的。因此，设计人员必须深入现场进行实地调查，广泛搜集资料，必要时还要参加试验研究或测定工作，以便在设计中能比较全面地考虑问题，做出技术上先进可靠，经济上合理的设计。

设计基础资料的搜集，须根据具体工程条件区别对待，其搜集内容一般如下：

一、摸清上级机关下达设计任务的内容和要求，如建厂的规模与地点，建设的原则，建设进度，对副产氟盐品种和质量的要求，原料的供应条件等。

二、磷矿的矿种、类型、蕴藏量、化学组成和物理性质等，如系新矿种，还要进行生产普钙的模型试验，以确定普钙生产的工艺流程和设计参数。

三、硫酸的浓度，如采用工业废硫酸，则要了解其中的杂质成分及其含量，必要时还要通过试验确定其对操作条件、生产控制和产品质量等的影响。

四、其它原材料，如氯化钠或硫酸钠、氢氧化铝及纯碱、以及副产氟盐的包装材料规格，来源和供应方式等。

五、同类型工厂的生产现状，主要技术经济指标及技术改造等方面的情况。

六、产品包括氟盐副产品的销售范围、运输及运输方式等。

七、本地区及附近地区的化肥生产布局和化肥施用情况，土壤和农作物播种情况。

八、建厂地区地形图、方案设计或初步设计阶段需1/2000地形图，施工图阶段需1/500地形图。在选择厂址时，为了辨明区域位置，需要1/1000或1/5000区域地形图。如选择的地形平缓，对中小型工厂也可在1/1000地形图上做施工图设计。对外部供电或供排水管路，在施工图阶段要测1/2000或1/1000带状图，地形简单的在初步踏勘定线后，测纵断面图也可。

九、建厂地区工程地质资料：土壤成分、物理性质、地耐力、地下水位及水质、地震烈度、地层的稳定性、有无滑坡、断层分布、地下有无溶洞等。

十、交通运输条件：建厂的地理位置、原材料及产品的运输条件，同意本企业接轨的编组站所属单位，可能接轨的地点，专用线到厂区的距离，线路和接轨地点的平面图和纵断面图。本企业专用公路与邻近公路可能接线点的位置，距离及有关图纸资料。铁路及公路的运输价格。厂区附近的航运情况，已有的码头和建设码头的条件。历年来风、雪、水对交通运输的影响。

十一、水文资料：建厂地区的供水是江、河、湖水，还是地下水？水量有多少？河流的洪水位，枯水期与冰冻期的水量，河流上、下游企业排出的污水中有害物质组成、浓度、有无处理设施及其处理方法，河流上、下游居民用水情况、水质分析等。

十二、供电条件：电源、输电线电压及距离，各级变电所位置、容量及输出电压等。

十三、为使普钙生产技术实现现代化对工艺流程、设备选型和生产控制所需的基础资料。

十四、扩建或在已有硫酸工厂内新建普钙车间时需要补充搜集的资料。

(一) 原有普钙车间的工艺流程、设备、厂房布置、总图运输、供水、供电、供汽条件、生产的技术经济指标、消耗定额、劳动组织及定员等。

(二) 已有硫酸车间的生产规模、硫酸浓度、总图布置、供酸、供水、供电、供汽条件等。

(三) 辅助设施能力：机修、化验、仓库、污水处理等的装备及使用情况。

(四) 生产厂的意见和经验。

(五) 必要的实测资料。

第二节 对磷矿和硫酸质量的一般要求

一、磷 矿

磷矿的质量主要是由 P_2O_5 含量和铁、铝、镁等杂质含量来确定的， P_2O_5 含量愈高，各种杂质含量就愈低，磷矿的质量就愈好。

生产普钙所需要的硫酸是根据磷矿中的 P_2O_5 、 Fe_2O_3 和 CO_2 （代表与 P_2O_5 相结合后多余的CaO和MgO）含量而决定的。因此对杂质含量较高而 P_2O_5 品位较低的磷矿，折合每生产一吨含18%有效 P_2O_5 的普钙标准产品所需要的硫酸就要相应地增加，这显然是不经济的。磷矿中杂质多，除酸耗高以外，对产品质量亦是不利的。例如，MgO含量过高，会使产品物理性质变坏，水溶性 P_2O_5 降低。倍半氧化物含量过高，会使产品中的水溶性 P_2O_5 退化为枸溶性的或难溶性的 P_2O_5 。酸不溶物含量过高，虽不致增加酸耗，但作为填充物而降低了产品的有效 P_2O_5 含量。

对于年产10~20万吨中型规模以上的普钙工厂，由于产品销售半径较大，产品应力争达到二级品即含有效 P_2O_5 16%以上。为此，就要求所用原料磷矿达到如下质量指标（按重量计）：

$P_2O_5 \geq 32\%$ ； $CaO/P_2O_5 \leq 14\%$ ； $MgO/P_2O_5 \leq 8\%$ 。

对于一些就地生产使用的小型普钙工厂，对原料磷矿的质量指标要求可根据实际情况适当放宽，但务必要从经济效果出发，力争少耗硫酸，降低产品的成本，使农业增产增收。凡是暂时经济效果较差的，一定要有在短期内扭亏增盈的有效措施。

二、硫 酸

一般工业级硫酸都可以直接用以生产普通过磷酸钙。

工业废硫酸除有药害（指农药、染料等工业的废硫酸）或含铁、铝杂质较多（如钢铁厂洗钢板后的废硫酸等）的以外，一般均可用以生产普钙，但要求其浓度大于60%，否则只能与浓硫酸掺合使用。

第三节 加工试验要求

普钙生产工艺流程的选择和设计参数的确定与磷矿的矿种、类型、特性等有密切联系。对于常用的磷矿，根据现有的工业生产资料就可以进行设计。对尚未用于工业生产的新矿种，则应有模型试验资料。普钙模型试验的具体内容需由试验、设计和建设单位等各有关方面共同研究确定。设计人员应尽量参加试验研究工作，互相配合，以求得到合理的工艺流程

和正确的设计数据。

模型试验的一般要求内容如下：

一、磷矿性质鉴定

(一) 化学分析 一般只分析 P_2O_5 、CaO、 CO_2 、烧失量、 SiO_2 、酸不溶物、F、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、MgO组分的百分率。必要时还应对磷矿中的稀土元素或稀有元素等进行分析。

(二) 物理性能 测定水分、筛析、重度(拍实和未拍实)、堆角等。

(三) 磨矿难易度 对比试验的矿种可由设计部门提出。

二、磷矿加工成普钙的工艺条件试验

(一) 酸浓度及其用量。

(二) 酸、矿混合时间及温度，混合过程中氟逸出率，混合机出口料浆的转化率。

(三) 普钙在不同堆置熟化期的水分、有效 P_2O_5 、水溶性 P_2O_5 以及转化率。

三、对普钙生产的工艺流程和主要的生产控制条件提出推荐意见

四、提出普钙产品的规格和每吨产品的主要原料消耗指标

第四节 厂址选择的基本原则

选择厂址必须充分利用自然地形，不占或少占农田，不拆或少拆民房，不妨碍农田水利建设，考虑造田、还田条件，还要充分考虑运输、供水、供电、工程地质、土石方工程量以及邻近的企业间协作条件等因素。这是一项政策性很强、涉及因素很多、比较复杂的工作。所以，在进行厂址选择时，必须深入现场，做细致的调查研究工作，认真地与建设单位、当地领导机关、农民、工人等广泛结合，进行多方案的全面技术经济比较，提出合理的厂址方案。在具体工作中一般需考虑下列因素：

1. 为了节约运输费用，中小型普钙工厂特别是小型工厂以就近建在使用地区为宜。

2. 选择厂址要坚决贯彻节约用地的原则，必须力求少占耕地，不占良田，尽可能利用荒地。不迁居民，方便居民。如从全局考虑，需要占用一部分好地和耕地时，必须征得当地有关方面的同意，并积极采取补偿措施，如：开荒增加耕地，改良土壤，解决水、肥，提高单位面积产量，达到占地不减产的目的。

3. 磷肥厂运输量较大，水电用量相对地较少，因此厂址尽可能在靠近铁路、公路或流水陆交通较方便的地理位置。这对于降低生产成本和田间施肥成本都是十分有利的。

4. 从普钙生产装置排出的并经过处理的废气和污水，必须分别位于居民点的下风向和取水点的下游。

5. 厂址应具有较好的工程地质条件，特别是主要厂房和主要设备基础，应具有良好的工程地质条件。而不宜建在流沙层、淤泥层、滑坡或断层地带，也不宜在溶洞、湿陷性土壤或洪水水位标高以下之处建厂。

6. 如在已有硫酸厂内新建普钙车间时，则应根据现场具体条件，从原料、产品的运输、主导风向、供水、供电条件以及与硫酸车间的配合条件等方面进行多方案比较后方能确定合理的车间位置。

第五节 扩建、改造的设计准备

普钙厂要不断地根据具体条件，研究挖潜、革新、改造的可能性，以便进一步提高产量、提高产品质量、降低生产成本、改善操作条件、消除环境污染，更好地为农业生产服务。在进行扩建、改造设计之前，除了参照本章第一节搜集必要的设计基础资料以外，还应做好以下几项准备：

1. 根据生产实践，并进行必要的测定或试验，找出生产薄弱环节和潜力所在。

2. 立足于现实，认真做好调查研究。摸清厂区附近的现况和发展规划，现有场地、设备、建筑物与构筑物的利用情况，现有及准备改产的产品与副产品的销售、使用情况，劳动力组织及技术水平情况，原料的供应情况，投资及需要新增设备、材料、仪表的来源。在改变产品品种方案时，则要着重考虑新产品及副产品对原料的要求能否满足？生产技术是否掌握？技术经济指标是否先进？“三废”能否妥善处理？资源和能源能否充分利用？辅助原材料能否得到供应？产品及副产品是否有销路？

3. 实事求是地制订扩建、改造方案，并进行多方案选比，择优定案。

第二章 生产普通过磷酸钙的物理化学原理及工艺条件

第一节 生产普通过磷酸钙的物理化学基础

一、磷酸及磷酸盐的物理化学性质

(一) 磷酸 通常有以下三种组成:

HPO_3 , 偏磷酸; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 焦磷酸; H_3PO_4 , 正磷酸。

正磷酸盐加到 210°C 以上即脱水逐步变成焦磷酸, 如继续加热到 300°C 以上即变成偏磷酸, 反之焦磷酸水化时则转变为正磷酸。

正磷酸具有很大的实用价值, 在常温常压下为无色的晶体, 在空气中易于吸潮, 熔点为 42.3°C , 商品工业浓磷酸为85%的粘稠水溶液。

正磷酸是一种中强的三元酸, 它在水溶液中能离解为 H^+ 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 离子, 其中 H_2PO_4^- 比 HPO_4^{2-} 多, 而 PO_4^{3-} 最少。

(二) 磷酸盐 正磷酸能与金属作用形成三种类型的盐:

MeH_2PO_4 , 磷酸二氢盐(酸式盐); MeHPO_4 , 磷酸氢盐(酸式盐); Me_3PO_4 , 磷酸盐; 它们的溶解特性见表2-1。

表 2-1 几种磷酸盐的溶解特性

| 磷酸盐种类 | 水溶液的特性 | 溶于水的情况 |
|---------------------------|--------|--------------|
| MeH_2PO_4 | 弱酸性 | 能溶于水 |
| Me_2HPO_4 | 弱碱性 | 铵和钾钠碱金属盐能溶于水 |
| Me_3PO_4 | 强碱性 | 同上 |

正磷酸与钙作用能生成下列各种磷酸钙盐:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 一水合磷酸二氢钙; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 无水磷酸二氢钙; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 二水合磷酸氢钙; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 无水磷酸三钙。

磷酸钙盐是过磷酸钙中主要的有用组分。磷酸钙盐中磷酸二氢钙是最容易溶解的盐, 因而也最易为植物所吸收, 磷酸氢钙则难溶于水, 但相当完全地溶解于柠檬酸或中性柠檬酸铵溶液中, 磷酸三钙实际上不溶于水, 且难溶于弱有机酸溶液。

(三) 过磷酸钙 外观通常呈灰白色、深灰色、灰黑色的疏松多孔性粉末, 其主要成分为一水合磷酸二氢钙(或称一水磷酸一钙) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和无水硫酸钙 CaSO_4 。此外, 还含有游离的磷酸 H_3PO_4 、游离水、磷酸铁、磷酸铝、二水合磷酸二氢镁 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、氟硅酸 H_2SiF_6 、氟硅酸盐 $(\text{K}, \text{Na})_2\text{SiF}_6$ 、硅酸和其它杂质。

磷酸二氢钙和游离磷酸是磷的水溶性化合物, 而磷酸铁和磷酸铝能部分或全部地溶于柠檬酸铵溶液中。水溶性的和柠檬酸铵溶性的磷化合物为过磷酸钙的有效部分。过磷酸钙中所

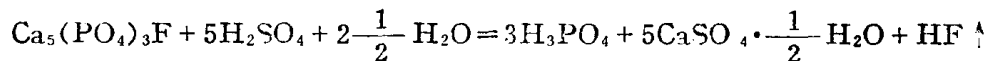
含的上述两种化合物换算成 P_2O_5 ，称为有效 P_2O_5 ，而所含的各种磷化合物，其中包括未完全分解的氟磷灰石，皆换算成 P_2O_5 ，称为全 P_2O_5 或总 P_2O_5 ，过磷酸钙的质量就是主要根据其中有效 P_2O_5 含量而评定的。用含有34%以上的富磷矿所制得的过磷酸钙，一般含有19%以上的有效 P_2O_5 。

过磷酸钙中有效 P_2O_5 与全 P_2O_5 之比，称为磷酸盐的分解率（或称转化率）。用富磷矿制得的过磷酸钙，分解率可以达到96%~98%。

二、普通过磷酸钙生产中所进行的化学反应

过磷酸钙是用硫酸分解磷矿石制得的，我国所产的磷矿石多属于沉积磷块岩，其主要成分为氟磷酸钙 $Ca_5(PO_4)_3F$ 。

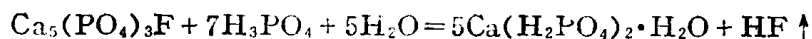
化学反应分两个阶段进行。第一阶段是硫酸与约70%的原料氟磷酸钙反应，生成磷酸和硫酸钙结晶（通常为半水硫酸钙）。



这一步反应进行得很快，一般在10~30分钟内完成，即在混合机和化成室中完成，在反应物混合后的最初几分钟内，反应非常激烈，由于反应放热，形成的料浆温度可以达到120℃左右。

最初结晶析出的是半水硫酸钙，而后再以不同的速度转变为无水硫酸钙。按常规法生产时，第一阶段反应終了时磷酸浓度约40~48% P_2O_5 。

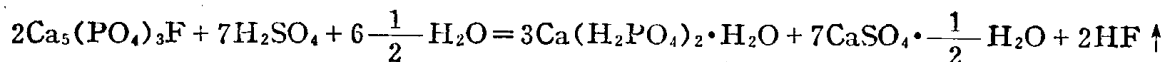
反应的第二阶段是由第一阶段生成的磷酸去分解剩余的未反应完的氟磷酸钙，得到一水合磷酸二氢钙，反应式如下：



第二阶段的反应速度与第一阶段相比要慢得多，通常需要经过几天到几周，从化成室移至熟化仓库内完成。

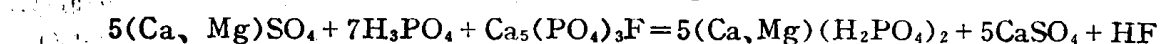
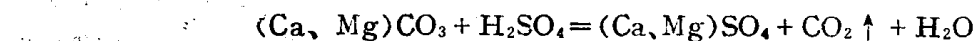
当液相中磷酸二氢钙达到饱和状态时，开始析出结晶，与此同时氟磷酸钙的分解反应仍继续进行。

综合第一及第二阶段的反应可以得出总的反应式：

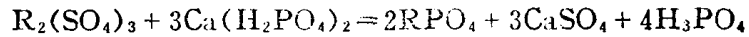
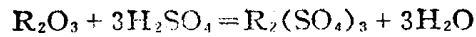


从上述总反应式中可以看出，当全部硫酸都转变为硫酸钙时，需要消耗7个 Ca^{++} ，这时氟磷酸钙的分解率理论上应是70%，也就是说当磷矿的分解率达到70%时，第一阶段的反应结束，第二阶段反应开始。

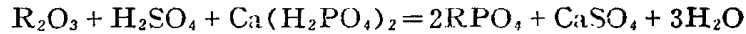
在硫酸分解磷矿的时候，磷矿中带来的某些杂质也和硫酸发生反应。碳酸盐（Ca、Mg） CO_3 ，如石灰石、白云石等，极易被硫酸分解形成硫酸盐，然后在反应的第二阶段，有磷酸和氟磷酸钙的情况下，转变为磷酸二氢盐：



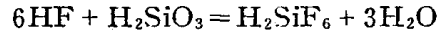
磷矿中的倍半氧化物（ R_2O_3 或 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 ）也和硫酸反应生成硫酸盐，而后在磷酸和磷酸二氢钙的介质中，转变为中性磷酸盐或酸性磷酸盐，这取决于过磷酸钙产品中的最终酸度。



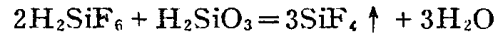
综合上述反应式可写作:



分解氟磷酸钙时生成的氟氢酸与氧化硅或硅酸盐起作用, 生成氟硅酸:



氟硅酸与硅酸进一步反应或在一定的温度下分解为四氟化硅, 呈气态逸出:



另外一部分氟硅酸与磷矿中的 K^+ 、 Na^+ 结合, 生成氟硅酸盐 $(Na, K)_2SiF_6$ 。磷矿中含有的氟约有50~60%是以这种形式存留在过磷酸钙中。

三、普通过磷酸钙的熟化与中和

如前所述, 制造过磷酸钙第二阶段的反应速度非常缓慢, 因此不便在一个设备内完成, 于是将尚未反应完全的物料转移到仓库内堆存, 使其继续进行反应, 这个过程称为熟化。

熟化反应的速度主要取决于反应物料温度、磷酸浓度、磷酸与磷酸二氢钙溶液中第一氢离子被金属离子所取代的中和度等因素。

反应温度对于熟化过程具有最主要的作用, 它常常表现出相互矛盾的性质。一般地说, 提高温度可以加速反应的进行, 缩短熟化期。但是在另一方面, 提高温度也带来了一些不利因素。因为磷酸二氢钙在液相中的溶解度是随着温度的减低而减低的, 当温度降低时, 磷酸二氢钙将更多地从过饱和溶液中结晶析出, 从而增大了液相中 H^+ 的浓度和活度, 有利于磷矿的分解, 所以提高温度对于磷酸二氢钙的结晶析出是不利的。另外, 对于含铁、铝杂质较高的中低品位磷矿, 反应中生成的酸性磷酸铁、铝盐在较高温度下更容易转变为中性的磷酸盐, 即水溶性的磷酸盐退化为枸溶性的磷酸盐, 引起了 P_2O_5 的退化。另外, 当温度降低时, 由于反应不均生成的少量磷酸氢钙在磷酸溶液中的溶解度增大, 磷酸氢钙溶解为液相转变为磷酸二氢钙的趋势也增大, 这使得继续分解磷矿的过程更有利。使过磷酸钙中的枸溶性 P_2O_5 转变为更多的水溶性 P_2O_5 。

在上述矛盾中, 只有根据不同的磷矿特性才能确定适宜的熟化温度。用我国锦屏精选矿或摩洛哥磷矿生产过磷酸钙的实践证明, 采用 $90^\circ C$ 以上的高温熟化可以提高反应速度, 显著缩短熟化期, 而对浏阳、金河和各地含铁铝杂质较高的低品位磷矿采用小于 $50^\circ C$ 的低温熟化较好, 可以减少 P_2O_5 的退化和缩短熟化期。

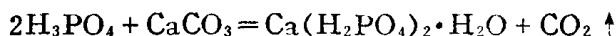
液相中的磷酸浓度实际上是由前面第一阶段反应时的硫酸浓度所决定的, 随着熟化时间的增加, 液相中磷酸浓度逐渐降低, 由新鲜过磷酸钙中的40~48% P_2O_5 降低到30% P_2O_5 左右。

熟化过磷酸钙的液相主要是磷酸和磷酸二氢钙的水溶液, 其中游离磷酸逐渐被 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等阳离子所中和, 随着磷酸中第一氢离子的中和度的增加, 磷矿的分解速率显著减低, 这个过程虽难以完全避免, 但是采取各种有效措施也有可能在一定程度上缩短熟化期。

新鲜过磷酸钙经过较长时间的堆置熟化之后, 磷酸分解氟磷酸钙的反应仍未能达到终点, 此时物料中仍含有相当多的游离磷酸(5.5~8% P_2O_5), 如果作为肥料直接出厂, 则会腐蚀包装容器、运输工具和农业机械, 还因为它性粘将使机械化施肥产生困难, 因此必须将游离磷酸中和。

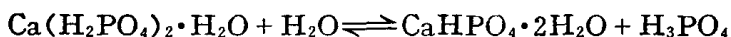
作为中和剂使用的物质通常有: 石灰石粉、骨粉、钙镁磷肥、易分解的磷矿粉和氨。

用石灰石粉时，下列反应进行得很快（在10~20分钟内完成），生成磷酸二氢钙：

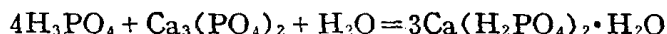


中和1份游离 P_2O_5 ，需耗纯碳酸钙0.7份，每添加1%的碳酸钙将使产品中总 P_2O_5 含量降低约0.2%。

当石灰石过量时，使液相中酸度过于降低，磷酸二氢钙将转变为中性或碱性盐。



骨粉中含有磷酸三钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和碳酸钙 CaCO_3 。用骨粉作中和剂时，主要反应为：



通常骨粉中含有 P_2O_5 30~34%，中和1份游离 P_2O_5 需这种骨粉约1.3份。骨粉中和的速度很缓慢，约需2昼夜才能完成。每添加1%骨粉可使产品中总 P_2O_5 含量约增加0.4%。

用钙镁磷肥中和磷酸，其反应速度较快，约2小时即可完成。通常以分析所得碱度值作为依据，即中和磷酸中第一氢离子时1份钙镁磷肥所需的 P_2O_5 量。一级品钙镁磷肥的碱度约为1.1，过磷酸钙中的游离 P_2O_5 每降低1份需要钙镁磷肥为 $\frac{1}{1.1} = 0.91$ 份。添加钙镁磷肥可

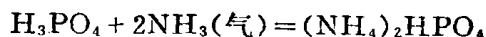
使产品中总 P_2O_5 含量不致降低，甚至有可能稍许升高。

用气态氨中和游离磷酸，生成磷酸二氢铵，制得含有少量氮素的物理性质良好的氨化过磷酸钙，其反应式为：

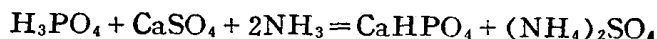


上述反应进行得很迅速，反应中放出大量热将水分蒸发，改善了过磷酸钙的物理性能。

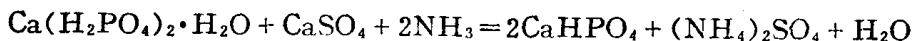
当加入氨量过多时则生成磷酸氢铵。



在 CaSO_4 的存在下，过量的氨将不产生磷酸铵。



同时由于液相中酸度降低，将使磷酸二氢钙转变为磷酸氢钙，使水溶性 P_2O_5 退化为枸溶性的 P_2O_5 。



故通氨时必须根据游离磷酸量严格控制加氨量，并且要设法保证氨与物料尽可能地均匀接触。

四、氟的逸出

在过磷酸钙生产中，磷矿中一部分氟将以 SiF_4 的形态逸出来。使用我国各种磷矿时，从混合机和化成室逸出的氟通常占磷矿中总氟量的40~50%，四氟化硅的逸出条件与下列各种因素有关：

1. 当磷矿中硅的含量过低，不足以生成 SiF_4 时，一部分将以 HF 形态逸出，其余的存留在肥料中。为了解决这个问题可以采取搭配含硅较高的磷矿或添加含硅物质（硅砂、硅藻土等）。我国各种磷矿含硅量均较高，因而除某些精选磷矿外一般并不存在上述问题。

2. 磷矿中碱金属（Na、K）含量多时，则存留于过磷酸钙中的氟硅酸盐和氟盐也多，氟的逸出率就会降低。

3. 从实验得知，在磷酸和氟硅酸溶液上方的 SiF_4 蒸气压是随着磷酸和氟硅酸的浓度升高而显著增高的，这就导致氟逸出率的增高。而反应物液相中磷酸的浓度是由加入反应的磷

酸浓度所决定的，所以提高硫酸浓度有利于氟的逸出。

氟硅酸浓度在 SiF_4 逸出的过程中逐渐降低。

4. SiF_4 蒸气分压还随着反应温度的升高而升高，即高的反应温度对氟的逸出有利。在反应的初始阶段，硫酸的温度对反应温度有一定的影响。提高硫酸温度可在一定程度上提高反应温度，有利于氟的逸出。

5. 增加硫酸用量可以提高磷矿的分解率，因而也可以使液相中氟硅酸的浓度与 SiF_4 的蒸气压略有增加。

6. 在混合化成过程中增加抽风量，或增加搅拌强度，对提高氟的逸出率也有一些好处。

第二节 生产普通过磷酸钙的工艺条件

制取过磷酸钙的过程中，需要加以控制的工艺条件有：磷矿的细度和水分、硫酸用量、硫酸浓度、硫酸温度、搅拌强度和反应时间、化成条件和熟化条件等等。

一、磷矿的细度和水分

硫酸分解磷矿是一个液固相反应，因此反应的速率与固体颗粒和液相的接触表面积有关。磷矿颗粒越细则其表面积越大，反应速率也就越大，反应就进行得更完全，并且有可能采用较高的硫酸浓度和温度，缩短生产周期，制得质量更佳的过磷酸钙产品。但是从技术经济的角度来看，磷矿颗粒又不能过细，因为颗粒越细，粉碎时的动力消耗就越多，生产能力就越降低。所以一般采用的磷矿细度为通过100目筛不少于90%。

磷矿中带入的一部分水分，使实际反应的硫酸浓度有所降低。对于干法生产中磷矿粉所含的少量水分，上述影响不太明显，但是为了保证磷矿粉有良好的流动性，在贮存和运输过程中不致发生困难，通常控制磷矿粉的含水量不大于1%。

当用矿浆法生产过磷酸钙时，矿浆的含水量则是一个重要的指标，在保证矿浆具有一定的流动性的情况下，应设法尽可能地降低含水量。当采用硫酸浓度为93%时，按照化学反应所需要的水分，矿浆中含水量以不超过26~28%为宜。

二、硫酸用量

硫酸用量习惯上是指每分解100份重量的磷矿所需浓度为100%的硫酸份数。当硫酸用量不足时，第一阶段反应生成的磷酸量不足以分解剩余的氟磷酸钙，磷矿便分解不完全，过磷酸钙成品的分解率和有效 P_2O_5 的含量就降低。相反地如果硫酸用量过多，则生成的磷酸太多，除了用于分解剩余的氟磷酸钙形成磷酸二氢钙之外，多余部分则以游离磷酸存留于成品中，若游离磷酸含量太高，产品物理性质变坏，须经过中和后才能出厂。

因此，必须选用一个适当的硫酸用量，根据化学分析所得的磷矿组成，可以按照前面所述的各反应式计算理论的硫酸用量，每份相应的氧化物重需耗用的硫酸量如下：

$$\text{P}_2\text{O}_5: \text{P}_2\text{O}_5 \times \frac{7 \times 98}{3 \times 142} = 1.61\text{P}_2\text{O}_5; \quad \text{CO}_2: \text{CO}_2 \times \frac{98}{44} = 2.23\text{CO}_2;$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{98}{159} = 0.618\text{Fe}_2\text{O}_3; \quad \text{Al}_2\text{O}_3: \text{Al}_2\text{O}_3 \times \frac{98}{102} = 0.96\text{Al}_2\text{O}_3。$$

上述各项的总和即为理论的硫酸用量，但并不一定能完全符合实际的情况，生产中硫酸