

磷 酸 上 册

〔美〕 A.V. 斯拉克编

3

石油化学工业出版社

磷 酸

上 册

〔美〕 A. V. 斯拉克 编

广东化工学院无机物工学教研组 译

石油化学工业出版社

本书较详细地阐述了磷酸生产的化学和工艺的各个方面,即包括生产磷酸的原料、磷酸生产过程的化学基础、工艺流程和主要设备的设计原则、构造以及操作条件等。

本书共分上、下两册。上册(第一章到第五章)主要论述湿法磷酸生产过程的化学原理、生产方法和设备等。下册(第六章到第十四章)除论述磷酸的浓缩、净化、腐蚀和废料处理等以外,还介绍了电炉法制磷并生产磷酸以及用盐酸和硝酸分解磷矿的工程技术问题;并专辟一章(第十三章)叙述磷酸的新品种——多磷酸的生产技术。

本书上册由广东化工学院无机物工学教研组翻译。在翻译过程中,将原书中与磷酸生产工艺技术无关的一些内容及图表作了删节。

本书可供从事磷酸、磷酸盐和磷肥生产、科研、设计工作的人员和大专院校无机物专业师生阅读参考。

Fertilizer Science and Technology Series, Vol.1

Phosphoric Acid (in two parts)

Part I

edited by A.V.Slack

Marcel Dekker, Inc, New York

1968

磷 酸

上 册

广东化工学院无机物工学教研组 译

石油化学工业出版社 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 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 13

字数 340 千字 印数 1—6,300

1976年2月第1版 1976年2月第1次印刷

书号15063·化24 定价 1.25 元

毛主席语录

凡属我们今天用得着的东西，都应该吸收。但是一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。

目 录

第一章 磷酸的历史和概况

C.C.利格耳 (Legal)和O.D.小迈里克(Myrick, Jr.)

I. 绪言	1
II. 化学	4
A、湿法磷酸	4
B、电炉法磷酸	5
III. 原料	6
A、磷矿石	6
B、硫黄	9
IV. 湿法生产	15
A、二水物法	15
B、半水物法	22
C、半水物-二水物法	24
D、无水物法	26
E、用盐酸制磷酸	27
F、用硝酸制磷酸	28
G、浓缩	30
H、净化	32
I、其他方法	34
V. 炉法生产	35
A、电炉法	35
B、其它炉法	38
VI. 过磷酸	39
VII. 生产经济情况	40
A、湿法磷酸	40
B、电炉法磷酸	46
C、磷酸的价格	49

Ⅶ. 废料处理	49
A、淤渣	49
B、石膏	50
C、氟	51
Ⅸ. 磷酸的用途	51
A、肥料	53
B、工业磷酸盐	55
参考文献	57

第二章 湿法磷酸生产的化学

S. 达荷格伦

I. 硫酸钙的结晶状态	60
II. $\text{CaSO}_4\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 体系的平衡	61
III. 结晶的生成	64
A、基本原理	64
B、各种磷酸生产方法中结晶的生成	66
C、晶体外形的改变	70
IV. 磷酸根取代及其有关方面	71
V. 硫酸钙在磷酸溶液中的溶解度	76
VI. 磷酸中杂质的干扰	78
A、概况	78
B、结构上的考察	79
C、对粘度的影响	80
D、对密度的影响	83
E、对电导率的影响	85
VII. 在操作控制中物理性质的利用	87
VIII. 磷矿的萃取	88
A、磷矿的结构	88
B、磷矿的反应活性	90
C、反应的阻塞	92
D、主要化学反应	94
E、热化学	95
IX. 湿法磷酸各种生产方法的化学	97

A、不同方法的存在范围	97
B、半水物的反应活性	99
C、方法的分类	101
X. 磷酸的物理性质	102
参考文献	116

第三章 二水物法

I. 设计和运行原则	119
A、概说	119
B、原料	119
C、磷酸厂一般设计原则	126
D、基建费和运行费	163
参考文献	165
II. 工业方法	167
A、多尔—奥利佛法	167
参考文献	191
B、费森斯法	192
C、普莱昂法	203
参考文献	207
D、PSG-UCB法	207
E、辛马斯妥和勃累尤法	219
F、多木法	223
参考文献	228

第四章 半水物法和无水物法

I. 日本的半水物-二水物法	229
A、概述	229
参考文献	238
B、三菱法	239
参考文献	244
C、日产法	244
参考文献	256
D、NKK法	256

II. 欧洲的半水物法和无水物法	265
A、历史	267
B、物理方面的考察	276
C、工厂实践	281
D、近期发展	286
参考文献	292
III. 辛马斯妥和勃累尤半水物-二水物法	294
参考文献	299
IV. 泡沫半水物法	300
A、概说	300
B、泡沫法的描述	301
C、概括	312
参考文献	312
V. 表面活性剂在半水物法中的应用	312
参考文献	315
VI. 在无水物法中使用浓硫酸	316
A、戴维森烧块法	316
参考文献	322
B、发烟硫酸法	322
参考文献	330

第五章 硫酸钙的分离

I. 滤机设计和运行原则	331
A、硫酸钙分离技术的历史	332
B、过滤理论要点	334
C、实验研究	337
D、水平真空过滤机	348
E、辅助设备	354
F、运行情况	356
G、结论	362
参考文献	362
II. 工业过滤机	363
A、波特-普莱昂	363

B、乔其纳过滤机	373
C、兰兹克隆那过滤机	382
参考文献	387
D、鲁奇过滤机	387
参考文献	395
E、UCEGO过滤机	395
参考文献	404

第 一 章

磷酸的历史和概况

C.C.利格耳(Legal)和O.D.小迈里克(Myrick, Jr.)

I. 绪 言

磷酸是一种重要的中间化学产品，主要用于肥料方面，但也用于其他化工生产部门。在肥料生产中，磷酸是从磷矿到各主要肥料成品如磷酸铵、重过磷酸钙、液体混合肥料、高效固体混合肥料以及某些类型的硝酸磷肥之间的中间产品。与普通过磷酸钙和以往那些低品位磷肥比较，磷酸所具有的显著优点是使上述成品含有较高的有效成分，从而降低运输和施用的费用。在二十世纪中叶，肥料工艺的主要趋势之一是逐年地不断提高浓度。磷酸对这种趋势起了主要作用。

在化工部门中，磷酸是洗涤剂、水处理用化学药品、发酵剂和动物辅助饲料等生产中的一种中间产品。虽然用于这些方面的磷酸数量要比用于磷肥的少得多，但是前者仍是一个大的和重要的数量。

磷矿的发现和将磷矿加工成适于人类使用的技术的发展，对某些国家的经济发展起了一定的作用。新兴的国家对于高效率的磷肥生产技术的需要可能还更大些。每个国家应主要地依靠本国农业提供基本的粮食需要。世界上没有一个地方的土壤可不施用肥料以补充自然界提供的养分而能够永远提供大量的粮食。为了满足土壤对肥分的需要，磷肥与其他主要养分都是必不可少的。

用以制取磷酸的磷酸盐矿通常称为磷矿。世界大部分地区拥有丰富的磷矿蕴藏，而且人们业已发展了将磷矿转变成为适用形

态的加工方法。除了普通过磷酸钙和少数其他次要产品外，这些加工方法中都包括磷酸的制造和随后利用磷酸生产其他中间产品或不同成品。

磷酸的最终用途通常取决于磷酸的纯度，而磷酸的纯度则取决于磷酸的生产方法。磷酸生产方法有两大类：湿法①—磷矿与某种酸（最常用硫酸）反应；炉法②—先还原磷矿制取磷，然后进行氧化和水合而得到磷酸。湿法磷酸含有多种原来存在于磷矿中的杂质，这种酸在目前磷肥生产中最为重要，尽管炉法磷酸在磷肥生产中有其重要的作用。工业和其他用途所需的高纯度磷酸通常采用炉法来生产。炉法磷酸的主要工业用途，是生产用于洗涤剂的磷酸钠和焦磷酸四钾，生产用作动物辅助饲料的磷酸钙盐，以及用于牙粉、医药、玻璃、食品和灰泥稳定剂等方面。湿法磷酸用特殊方法加以净化后也适用于上述某些目的，但其数量迄今还是比较少的。湿法磷酸主要用于肥料生产，在这方面其所含杂质没有什么显著的危害，有时反而是有益的。

典型的湿法是用硫酸分解磷矿料浆和用过滤方法将生成的磷酸与固体的反应产物分离。所得称为滤酸的产物通常浓度比较低，约含30% P_2O_5 。这种酸按照其应用场合的不同浓缩到约含40%或54% P_2O_5 。如果这种酸需要远运，而不是在厂内使用，则将其浓缩至54% P_2O_5 ，并通过澄清处理除去悬浮的固体物，否则这种固体物会在运输过程中沉积下来。

炉酸是在电炉中用焦炭还原磷矿制得的，炉料中添加硅石使之与磷矿中的钙形成熔渣。从炉挥发出来的磷用空气使其燃烧，五氧化二磷与水反应而生成磷酸。这种酸的浓度通常为54% P_2O_5 ，但减少用于吸收的水量能够达到更高的浓度。磷矿中大部分杂质与硅酸钙熔渣一起留下来（或者遗留在也会生成的磷铁中）。

因此，磷酸生产包括两种各别的且有显著差异的工艺学。这两种工艺都将在后面有关章节进行讨论，但将重点放在湿法磷酸

① 湿法也称酸法或萃取法。——译者注

② 炉法也称热法或干法。——译者注

上, 因为湿法磷酸生产量较大, 而且对肥料生产比较重要。

本章目的在于综述各种磷酸制取方法的生产工艺, 并讨论在该领域中的各种发展趋势。笔者力求将生产中的各个方面互相联系起来, 并且提供整个生产工艺的恰当前景。生产过程化学原理和操作的细节, 对于不感兴趣的读者, 本章可作为整个领域的概述和总括。在以后各章将详尽讨论生产工艺。

如同其他的许多化学工业部门一样, 在磷酸领域中长年来业已形成了一系列独特的并在某些方面属于专用的术语。为了方便起见, 将比较常用的术语选列于表 (1—1)。

表 1—1 磷酸工艺中常用术语

BPL 或骨磷酸钙 ^①	磷矿以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 表示的 P_2O_5 含量
TPA	总 P_2O_5
CI	枸橼不溶性 P_2O_5 ^② , 由其在某种特定组成的溶液中的溶解度确定
I 和 A	铁和铝含量, 以氧化物总量表示
APA	有效 P_2O_5 (TPA 减去 CI), 并不是有效 H_3PO_4 , 虽然有时被错误地用在后面这一意义上
黑酸	未经净化, 任何浓度的普通湿法磷酸
商品酸	含 51~54% P_2O_5 并经过澄清的磷酸, 含悬浮固体物少于 1%
绿酸	带绿色的磷酸, 通常是由于采用煅烧磷矿而形成的
炉酸	用电炉法生产的磷酸
滤酸	未浓缩的湿法磷酸, 含 28~32% P_2O_5
不溶物(磷矿中的)	不溶于硫酸中的物质, 例如 SiO_2
单位 P_2O_5	20 磅 P_2O_5 (以短吨为基准, 如以公吨为基准则是 22.04 磅), 相当于 1 吨的 1%, 以此作为计算的一个应用单位
过磷酸 ^③	
湿法	含 69~72% P_2O_5 , 由湿法正磷酸制得
炉法	含 76% P_2O_5 , 由炉法正磷酸制得

① 原文为“Bone Phosphate Of Lime”, 缩写为 BPL., 另有别名“Ostealite”, 指矿物正磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。——译者注

② 指不溶于 2% 的枸橼酸 (即柠檬酸) 溶液和中性或微碱性的枸橼酸铵溶液的 P_2O_5 。——译者注

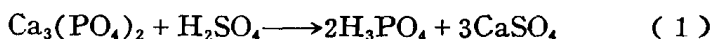
③ 原文附常用简称“Super acid”, 照译则为“过酸”。——译者注

II. 化 学

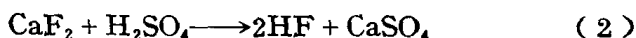
A、湿法磷酸

磷矿是一种复杂物料，其中作为主要矿物组分的氟磷灰石包含一起结合于晶格中的钙、磷酸根、氟根、碳酸根和其他元素或基团。当用某种强无机酸处理时，磷灰石的晶格即被破坏，磷酸根组分溶解而成磷酸。用硫酸处理磷矿的总反应可划分成三个较单纯的反应：

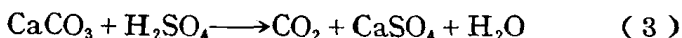
1. 磷酸三钙组分转化成为磷酸和硫酸钙：



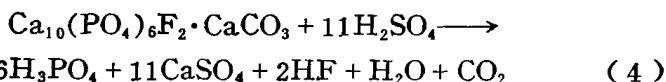
2. 氟磷灰石的氟化钙组分与硫酸反应，生成氟化氢和硫酸钙：



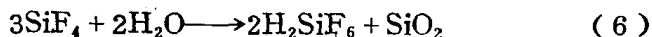
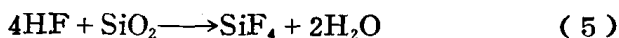
3. 碳酸钙组分转化成为二氧化碳和硫酸钙：



各主要组分与硫酸之间的全部反应表示如下：

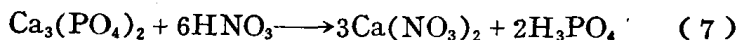


生成的氟化氢会与二氧化硅反应，所生成的四氟化硅再经水解而得氟硅酸：

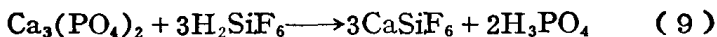


在反应中生成的 CaSO_4 可能有三种不同程度的水合物，即无水物、半水物或二水物，取决于反应温度和磷酸浓度（见第二章）。

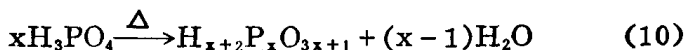
当用硝酸或盐酸处理磷矿时，分别照下列简化反应式生成可溶性的硝酸钙或氯化钙：



氟硅酸参与反应而生成不溶性的氟硅酸钙：



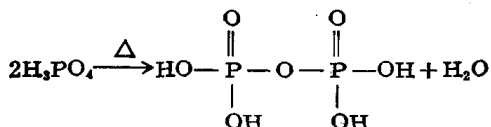
用湿法生产的磷酸呈正磷酸状态 (H_3PO_4)。将这种酸在较高的温度下加热时,发生分子脱水,而分子间结合成各种链状结构,即多磷酸:



例如,照下列反应式生成三聚磷酸:



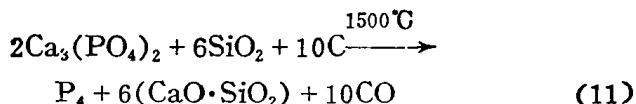
脱水作用可利用生成焦磷酸这一最简单情况加以说明:



加热正磷酸得到的产物经常是一种混合酸,包含未脱水的正磷酸和链长不一的各种脱水磷酸等化合物;这种混合酸称为过磷酸。如果提高温度或延长停留时间,则脱水作用达到更高程度;产物的组成向着未脱水正磷酸量减少和脱水磷酸平均链长延长的方向变化。湿法过磷酸的浓度通常为70~72% P_2O_5 ,因为这样浓度的酸具有最佳的物理性质,有利于在生产设备中处理和装运。在这种脱水度的过磷酸中,大概是40% P_2O_5 呈正磷酸状态,40% P_2O_5 为焦磷酸,5% P_2O_5 为三聚磷酸,15% P_2O_5 为链更长的多磷酸。

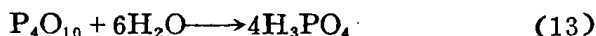
B、电炉法磷酸

用碳(焦炭)电热还原氟磷灰石,即产生元素磷。添加到炉料中的硅石在电炉操作的高温下(约1500℃),起着如一种强酸的作用,它与氟磷灰石中的钙组分化合而成硅酸钙(21)。忽略碳酸盐,氟化物和其他非磷酸盐组分,总反应可表示如下:

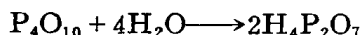


磷灰石晶格中大部分的氟转入熔融硅酸钙炉渣中而除去，但有小部分成为四氟化硅挥发出来。

在电炉磷酸生产中，冷凝下来的元素磷在空气中燃烧。生成的氧化磷蒸气 (P_4O_{10}) 与水反应产生磷酸：



简单地减少用在与 P_4O_{10} 反应的水量，即生成多磷酸。例如，生成焦磷酸的反应如下：



有如浓缩湿法磷酸的情况，得到的是混合酸而不是单一的酸。实际生产上浓度系在 76~83% P_2O_5 的范围内。如前所述，酸的组成随其浓度而变化；在浓度为 76% 时，组成大致和 70~72% P_2O_5 湿法过磷酸的一样；在浓度为 83% 时，超过 50% 的 P_2O_5 形成含多于 3 个 P 原子的链状结构。

III. 原 料

A. 磷 矿 石

磷矿所处形态主要为细晶磷灰石矿物，即分子式为 $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{CaCO}_3$ ① 的含碳酸钙的氟磷灰石，还有少量为氯磷灰石 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ 和羟基磷灰石 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ 。用于磷酸生产的磷矿大多数属于水成岩，由史前的海洋中溶解态的磷酸盐再沉淀而形成；在北欧开采的科拉磷矿则例外，它属于火成岩。水成岩磷矿中存在的杂质由两方面形成，一是杂质与磷酸钙同时从海水中共同沉淀，二是后来当磷酸钙经受温度和杂质含量

① 原文为 $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{CaO}_3$ ，有误。——译者注

发生变化的水所作用而掺入的。

在海洋中磷酸钙浓度条件和温度差别有利于磷酸钙再沉淀的区域，磷酸钙的沉淀过程一直在进行着。在许多地区的大陆架中已经发现相当大的磷灰石矿瘤(22)，这些矿瘤含28~31% P_2O_5 ，倘若能研究出经济的采集方法的话，将成为一个潜在的磷的新的丰富来源。

世界各地磷矿蕴藏丰富，各大洲都大规模开采。世界全部磷矿储藏估计超过500亿吨(23)，足可供给全世界按目前消费水平使用差不多1000年。

磷矿的开采在迅速增加，在1965年世界的磷矿生产约达6500万吨。

世界三大采矿区^①的矿床很大，已得到开发，可以供应品位均匀的磷矿。发展中国家正在勘探其它的磷矿，那里的资源特别重要。

虽然存在的丰富磷矿储藏足够按当前消费速率使用好几百年，但不是所有的磷矿都具有当前所采用磷矿那样高的品位。这还没有成为很重要的问题，但是在不久的将来可能成为这样一个问题。磷矿中的几种不同类型的杂质中，有些可以借助富集操作相当彻底地除去，某些富集过程是结合采矿作业进行的。浮选操作用于佛罗里达磷矿和科拉磷矿，但是在北非矿山的富集操作主要限于洗涤和过筛。富集操作除去粘土和硅石达到相当高的程度，但是某些类型的磷矿不可能充分加以富集使达到要求的质量水平。这些残留的杂质可能在几个方面影响湿法生产（见第三章第I节）。

如果磷矿所含杂质足以使其品位降低到少于66BPL(30.2% P_2O_5)，则一般认为用于制造湿法磷酸是不经济的。当然，各杂质对经济的影响决定于杂质的性质；例如，硅石的影响要比过剩钙的影响小得多。然而，实际上磷矿的品位降低时，所有不同杂质

① 指北非、佛罗里达和科拉半岛三处。——译者注

的含量都有所增加。

电炉法对于杂质的敏感程度小得多，这就是将来电炉法可能更加广泛应用的理由之一。硅石实际上是一种有用的杂质，因为它是一种反应剂，还必须给予大量补充。铁的存在是不利的，但是影响大概比在湿法中要小，因为它遗留在副产的磷铁中，所以没有降低产品磷酸的质量。磷生产中所有杂质一般都是这种情况。它们或者遗留在熔渣和磷铁中，或者随一氧化碳排走，只有少量的杂质与磷一起冷凝下来。

磷矿中杂质含量差别很大。佛罗里达磷矿不同商业品级的其典型组成列于表1—2，其他地区的某些经富集后的磷矿的典型组成列于表1—3。这些数据指出了在生产磷酸中杂质问题的影响程度。生产过程必须根据所采用的特定磷矿的组成进行调整，因为即使组成发生较小的变动，也可能造成困难。不过，磷矿生产部门将从不同地区开采来的磷矿进行充分混合，即能使磷矿保持相当稳定的组成。美国的磷酸生产厂通常没有改变磷矿来源（如像由佛罗里达矿改为西部磷矿）的做法。但是，在别的国家可能因为价格或货源的改变而值得改变矿种，则组成的差别可能成为一个重要的问题。

磷矿的另一个重要特性为颗粒尺寸。富集磷矿时在进行浮选之前将较大颗粒筛分出来。虽然这部分磷矿用于生产湿法磷酸则颗粒太大，但它适宜在炉法中应用，对于炉法不能用磷矿粉，因为细粉会被排出的气体带到炉外。在生产湿法磷酸时，即使经浮选采集的磷矿粉也必须再加以研磨，通常要求75%通过200目筛，不过实际生产上细度差别颇大。商用磷矿的典型粒度分布示于表1—2。

磷矿的市场价格决定于矿的品级，并在较小程度上决定于研磨达到的颗粒大小。佛罗里达卵状磷块岩的规格为：

水分：最高3%

颗粒大小：1 1/2吋至200目

R_2O_3 ：最高4%