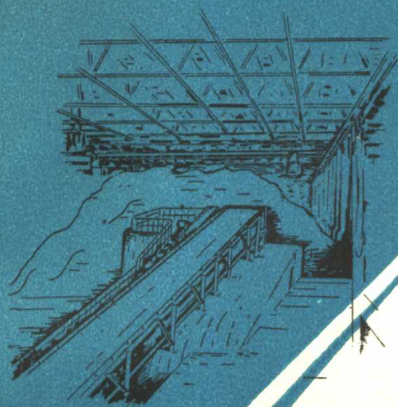




化学工业知识丛书

磷肥工业

化学工业部上海化工研究院磷肥室編

化学工业出版社

化学工业知识丛书

磷 肥 工 业

化学工业部上海化工研究院磷肥室 編

化学工业出版社

化学工业知識丛书

磷 肥 工 业

化学工业部上海化工研究院磷肥室編

* * *

化学工业出版社出版(北京安定門外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 120 号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店經售

开本: 787 × 1092 毫米 1/32

1965 年 7 月北京第 1 版

印张: 8 11/16

1965 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

字数: 174,000

印数: 0001—6,400

定价: (科二) 0.75 元

书号: 15063·1001

根据化学工业部高揚部长的指示，为适应化学工业的迅速发展，为从事化学工业的各級领导干部和一般工作人員提供必要的化学工业生产技術知識，特組織有关单位（或個人）編写了这套“化学工业知識丛书”。計劃从1964年开始陸續編輯出版。

在这套丛书中，除編写了綜合介紹化学工业的“化学工业概論”外，还按化学工业各重点行业或某些重要品种，組織編写了若干专业分冊以及化工机械等方面的基本知識书。

本书是这套丛书中的一本，作为磷肥工业的“入門书”。本书是在化学工业知識丛书“氮肥工业”一书出版以后开始編写的，凡在“氮肥工业”中已讲到的內容，本书一律从略或者只作极简单的介紹。为使讀者比較系統地了解磷肥工业的生产技術知識，书中尽可能地按原料和成品的生产次序来安排章节。全书共分十四章：首先，介紹生产磷肥的基本原料——磷矿的有关知識；其次，讲元素磷、热法磷酸和萃取磷酸的生产；然后，叙述各种无机酸分解磷矿和高温处理磷矿制造各种磷肥的方法。最后，考虑到磷酸鈉盐虽然不是肥料，但其所用原料及生产过程与生产磷酸的磷肥厂关系密切，故专辟一章介紹磷酸鈉盐的生产技術知識。此外，关于含磷混合肥料，則因其生产过程简单，在本书中只讲述它們的一般概念。

本书在編写过程中及編成以后，曾由化学工业部生产調度局、科学实验局和浙江省浙江化工研究所等单位有关同志作过审查，提出了不少有益的意見。

本书主要供从事化学工业的一般工作人員和领导干部閱讀，也可供化工厂工人及化工专科学校师生参考。

序

目前化学工业部門有些工作人員和领导干部由于缺乏必要的化工生产技术知識，而感到工作困难。“化学工业知識丛书”就是为帮助这些同志取得化工专业基本知識而編写的。

这部丛书已經着手編輯一年多的時間了。編輯同志們在拟制編輯方案、邀請专家編写和联系出版方面，做了不少的工作。丛书作者在工作余暇，为搜集参考資料和执笔写作，付出了辛勤的劳动。这样，才使丛书有可能按計劃陸續出版。在这里，我謹以編写本丛书的倡議人和本丛书最早讀者的身份，向各位作者和参与編輯出版工作的同志們表示热誠的感謝。

我学习化工生产技术常識，“如渴思飲”，但是过去沒有找到适当的书籍，化学工业部門許多同志当与我有同感。本丛书內容的繁簡和深浅对有些同志也許算是适当的；但是有些同志可能还看不懂。我希望目前还看不懂这部丛书的同志，先下功夫，从化学常識学起，并且参加生产实践，爭取短期內在別人的帮助下能看懂其中的两三冊。对参加化工生产較久，又注意学习的同志來說，讀讀本丛书的“化学工业概論”和与自己业务相近的几个专冊，无疑也会增加一些知識。因此，我希望化学工业部門沒有化工技术知識或者知識还不丰富的同志們，把本丛书中的

Ⅳ

两三册或者三五册当做必讀的书籍。

本丛书編审工作稍嫌仓促，內容不妥之处，在所难免，切望丛书讀者和有机会翻閱本丛书的专家同志們批評指正。

高 揚 一九六四年二月廿一日

目 录

序	
緒 論	1
第 一 章 磷矿石与磷矿粉	12
第一节 磷矿石	12
一、磷灰石	13
二、磷块岩	13
三、磷矿石的品位及其利用	15
第二节 磷矿粉	16
一、磷矿石的粗碎	16
二、磷矿石的中碎	17
三、磷矿石的干燥	17
四、磷矿石的細碎	19
五、磷矿粉的細度	21
第 二 章 磷和热法磷酸	23
第一节 磷及其化合物的性质和用途	23
一、磷的性质	23
二、磷的氧化物的性质	24
三、磷的酸类的性质	26
四、磷、磷酸和过磷酸的用途	30
第二节 生产元素磷的主要原料	32
一、磷矿石	32
二、硅石	33
三、焦炭	33
第三节 磷和热法磷酸的简单生产原理和生产方法	33
一、磷和热法磷酸的简单生产原理	33
二、磷和热法磷酸的生产方法 黄磷的制取 (35) 磷酸的	

VI

制取 (36) 过磷酸的制取 (37)

第四节 电炉法制造黄磷	38
一、固定式电炉	39
二、旋转电炉	44
第五节 液态磷燃烧法制造热法磷酸	46
一、水冷法生产热法磷酸	46
二、酸冷法生产热法磷酸	49
第六节 优先氧化法制造热法磷酸	52
第七节 过磷酸的制造	55
第八节 电炉法制磷的副产品的利用	57
一、炉渣的利用	57
二、磷铁的利用	58
三、电除尘器中收集的粉尘的利用	59
四、废气的利用	59
五、其他副产物质的利用	60
第三章 萃取磷酸	61
第一节 萃取磷酸生产的简单原理	61
一、硫酸分解磷矿	61
二、硫酸钙的分离	62
第二节 二水物法生产萃取磷酸	64
一、无回浆流程	64
二、改进的有回浆流程	65
三、有回浆同时冷却的流程	67
第三节 磷石膏的过滤与洗滌	72
第四节 萃取磷酸的浓缩	76
一、鼓泡浓缩法	77
二、浸没燃烧浓缩法	78
三、真空蒸发浓缩法	78
第五节 磷石膏的利用	81
一、制造水泥和硫酸	81

二、制造硫酸铵	82
第四章 过磷酸钙	84
第一节 过磷酸钙的一般性质和用途	84
第二节 过磷酸钙生产的简单原理	86
一、硫酸与磷矿粉的混合	86
二、料浆的化成	90
三、过磷酸钙的熟化	90
第三节 粉状过磷酸钙生产的工艺流程	91
一、间歇法	92
二、连续法 旋转式化成室流程 (98) 皮带式化成室 流程 (100) 超流动法流程 (102)	
第四节 粒状过磷酸钙的生产方法	109
第五节 含氟废气的吸收和氟硅酸的加工	111
一、含氟废气的吸收	111
二、氟硅酸的加工	113
第五章 重过磷酸钙和富过磷酸钙	118
第一节 重过磷酸钙的一般性质和用途	118
第二节 化成法制造重过磷酸钙	120
一、磷酸和磷矿粉的混合	121
二、料浆的化成	123
三、重过磷酸钙的熟化	124
四、化成法制造重过磷酸钙的工艺流程	125
第三节 无化成法制造重过磷酸钙	128
第四节 富过磷酸钙	130
第六章 磷酸铵盐	132
第一节 磷酸铵盐的一般性质和用途	132
第二节 磷酸铵盐的生产方法	134
一、多尔-奥立夫流程	136
二、中和结晶流程	143

第 七 章 硝酸处理磷矿制氮磷复合肥料	146
第一节 硝酸分解磷矿的基本原理	147
第二节 硝酸分解磷矿所得萃取液的化学加工	149
一、冷冻法	151
二、混酸法 硝酸-硫酸法 (152) 硝酸-磷酸法 (153)	
三、硫酸盐法	155
四、碳化法	155
第三节 硝酸分解磷矿制取萃取液的工艺流程	158
第四节 碳化法的工艺流程	160
第 八 章 磷酸二钙及盐酸分解磷矿制取萃取磷酸	165
第一节 制造磷酸二钙所用的原料	165
第二节 盐酸分解磷矿粉制取萃取磷酸	168
一、盐酸分解磷矿粉的化学反应	168
二、盐酸分解磷矿粉的工艺流程	169
第三节 磷酸二钙的制取	173
一、间歇式流程	174
二、连续式流程	176
第 九 章 钙镁磷肥	179
第一节 钙镁磷肥的一般性质和用途	179
第二节 生产钙镁磷肥用的主要原料	181
一、磷矿石	181
二、含镁、含硅矿物	181
三、焦炭	183
第三节 钙镁磷肥生产的简单原理	183
一、配料	183
二、熔融	184
三、水淬	186
四、粉碎	187
第四节 钙镁磷肥的生产方法	187

一、高炉法	187
二、电炉法	191
三、平炉法	194
第十章 脱氟磷肥	198
第一节 脱氟磷肥的一般性质和用途	198
第二节 烧结法制造脱氟磷肥	200
一、低硅法	201
二、芒硝-磷酸法	205
三、高硅法	208
第三节 熔融法制造脱氟磷肥	210
一、高炉法	210
二、旋风炉法	213
第十一章 钢渣磷肥	216
第一节 钢渣磷肥的一般性质和用途	216
第二节 钢渣磷肥的简单生产原理	218
第三节 钢渣磷肥的生产方法	220
一、底吹碱性转炉	220
二、侧吹碱性转炉	222
三、纯氧顶吹碱性转炉	223
四、碱性平炉	225
五、钢渣的加工	225
第十二章 高温处理磷矿制造磷肥	227
第一节 烧结钙钠磷肥	227
一、烧结钙钠磷肥的一般性质和用途	227
二、烧结钙钠磷肥的制造方法	228
第二节 偏磷酸钙	230
一、偏磷酸钙的一般性质和用途	230
二、偏磷酸钙的制造方法	231
第三节 偏磷酸钾	234
一、偏磷酸钾的一般性质和用途	234

二、以磷酸和氯化钾为原料制造偏磷酸钾	235
三、以元素磷和氯化钾为原料制造偏磷酸钾	236
第四节 偏磷酸铵	237
一、偏磷酸铵的一般性质	237
二、偏磷酸铵的制造方法	237
第十三章 含磷混合肥料	240
第十四章 磷酸钠盐	244
第一节 磷酸钠盐的种类、性质和用途	244
第二节 正磷酸钠盐的制造	246
一、用热法磷酸制造正磷酸钠盐	247
二、用萃取磷酸制造正磷酸钠盐	249
第三节 三聚磷酸钠和焦磷酸钠	251
一、三聚磷酸钠制造过程中的化学反应	251
二、制造三聚磷酸钠所用的原料及萃取磷酸的净化	253
三、三聚磷酸钠的生产方法 二步法 (257)	
一步法 (262)	
四、焦磷酸钠的生产方法	266

緒 論

肥料是农业八字宪法中的一項重要內容，施肥是增加农作物单位面积产量的基本措施之一。我国劳动人民对肥料在农业生产中的作用，有着极为深刻的認識。农諺說得好：“有收无收在于水，多收少收在于肥”；“庄稼百样巧，肥是无价宝”。从这些我們可以想見肥料对农业增产的重要作用。

肥料一般有两种来源：一是自然肥料或农家肥料；一是化学肥料。

农家肥料，即人畜粪尿、骨粉和骨灰、草木灰、綠肥和含有有机腐殖质的河泥、草炭等。这类肥料，除了可以供給作物必須的养料外，还可使土壤疏松和团粒化，改良土壤結構，起保蓄水分，提高土壤肥力的作用。但是，这类肥料中作物营养物质的含量都不高，施用量需要很大，来源也有一定的限制，因而单靠这类肥料是不能滿足农业上不断丰产的要求的。要解决这一問題，就必须补充用化学方法制造的化学肥料。与农家肥料相比，化学肥料具有如下优点：

(1) 作物营养成分含量高，而且可以根据土壤和作物的情况，人为地补充某种或某几种为作物所需要的营养成分；

(2) 施用方便，省工省时；

(3) 大多数化学肥料容易溶解于水中或溶解于作物分泌的根酸中，見效較快，能被作物迅速地吸收利用；

(4) 可以用人工制造，来源不受限制。

但是，化学肥料对于改良土壤結構和使土壤团粒化等作用远不及农家肥料，因此，不能以化学肥料完全代替农家肥料，而必須配合施用，互相取长补短，更好地發揮它們对作物增产的效果。

化学肥料有氮肥、磷肥、鉀肥和微量元素肥料四大类，它們的肥效已在化学工业知識丛书——“氮肥工业”一书中作了介紹，本书不再贅述。这里，只讲磷肥的肥效。磷素是植物原生质中的重要成分，也是构成核蛋白磷脂和植素等不可缺少的物质，在植物生命調节物如酶和激素的組成中亦含有磷素。磷素可以促使比較简单的化合物形成复杂的化合物，如植物体中糖类和淀粉的合成都需要有磷素参加。磷肥就是含有磷素的肥料，而磷素的浓度和純度一般是以五氧化二磷含量来計算的。所以，我們通常用磷肥中五氧化二磷的含量作为衡量磷肥质量的标准^①。世界

① 在这里，我們认为有必要引入下列概念和作一些說明：

1. 总磷（或称全磷），即总五氧化二磷——指肥料中所含的全部五氧化二磷，包括可溶性磷和不溶性磷。

2. 有效磷，即有效五氧化二磷——指肥料中可被作物吸收利用的五氧化二磷的量，也就是可溶性的五氧化二磷的量。可溶性五氧化二磷又分为两类：一类是水溶性的五氧化二磷，即肥料中可被水溶解的五氧化二磷的量。这些五氧化二磷的肥效，不受土壤性质的限制，而且能迅速为作物所吸收利用。另一类是枸溶性五氧化二磷，即肥料中可被枸橼酸（檸檬酸）或枸橼酸鉍（檸檬酸鉍）溶液溶解的五氧化二磷的量。这些五氧化二磷的肥效，受土壤性质的不同而有所不同，一般用于酸性土壤或微酸性土壤效果很好，用于中性土壤也可以；但用于碱性土壤，肥效就要打一定的折扣，而且作物吸收也較緩慢。

有效五氧化二磷 = 水溶性五氧化二磷 + 枸溶性五氧化二磷。

上許多国家計算磷肥的生产量和消費量都是用五氧化二磷来表示的。

施用磷肥可以促使作物根系发达，更好地从土壤中吸收水分和养分，从而促进作物的生长发育，提早成熟，穗粒增多，籽实饱满，大大地提高谷物、块根作物和果实的产量。此外，它还可以增强作物的抗旱性和抗寒性，提高块根作物中糖和淀粉的含量。

土壤中的磷素，一般总是不足的，土壤表层中磷的平均含量一般约为 0.05—0.15% (个别最低的仅 0.01%，最高也只有 0.20—0.35%)，大致相当于氮的二分之一，钾的二十分之一；即使某些土壤中的磷素含量较高，但又是不易为作物吸收的。因此，土壤中必须不断地补充磷素。作物在生长过程中缺乏磷素时，其征象是：叶子卷曲，容易脱落，甚至在叶面上出现红、紫、褐色的斑点，分蘖少，开花迟，产量和质量都将受到影响，严重时甚至不能生长。

我国施用磷肥的历史虽不久，但通过不少地区在较长时期施用中所逐渐累积的经验，已经表明磷肥的肥效和增产效果是十分明显的。就以磷肥中的过磷酸钙为例，在每亩施用 20—40 斤的范围内，每一斤过磷酸钙可以增产谷物 2—3 斤、大豆 1.6—2.3 斤、油菜籽 1.6—2.5 斤、棉花 0.5—1.8 斤、小麦 1.2—4.5 斤、玉米 2 斤左右。随着施肥经验的不断累积，施肥技术的进一步提高，磷肥将日益在我国农业生产中发挥应有的增产效果。我国近年来在使用磷肥的过程中所创造的所谓“以磷增氮”的经验，就是先施用磷肥以增产绿肥作物，如紫云英、苕子、苜蓿、草木樨等，然后以

綠肥与棉粮作物換茬，为棉粮作物提供含有丰富的氮、磷、鉀的优质有机肥料，从而大大提高稻谷和籽棉的产量。又如根据江苏、广西某些地区的測定結果：連續施用过磷酸鈣于豆料綠肥、建立稻、麦、棉与綠肥作物輪作制，水稻可增产 36—49%，小麦增产 37.8%，棉花最多的可增产 222%。根据化驗結果，每千斤紫云英鮮草約含氮素 4 斤、五氧化二磷一斤左右、氧化鉀 3.5 斤左右。如每亩施用紫云英鮮草 2000 斤，其肥效約等于施用化学肥料硫酸銨 40 斤，过磷酸鈣 10 斤和硫酸鉀 14 斤的总和。根据江西和浙江两省分別在瘠土和沃土上施用过磷酸鈣的結果証明：無論在瘠土或沃土上，每亩施用过磷酸鈣 25 斤左右，均可增产紫云英鮮草 2300—2640 斤，平均約 2500 斤。也就是說，把施用 25 斤过磷酸鈣所增产的綠肥再施用于农田，除了可产生施用約 12.5 斤过磷酸鈣（即所消耗过磷酸鈣量的一半左右）所相当的肥效以外，还可以額外获得施用約 50 斤硫酸銨和 17.5 斤硫酸鉀所相当的肥效。这是以磷肥来增加氮肥和鉀肥的宝贵經驗，也是我国施肥技术中的新成就。

必須着重指出，磷肥和氮肥最好能配合使用。在施用氮肥的同时，如能施加足够的磷肥，就能使它們的肥效相得益彰。如中国科学院土壤研究所对一般缺磷的土壤所作的試驗結果表明，单施氮肥时，水稻（包括籽实和茎干）的总产量虽然增加，但因为土壤缺磷，就导致了两种后果：一种是由于氮多磷少，使作物的茎干部分很发达，而籽实却增加很少；另一种是由于严重缺磷，籽实很不飽滿。

世界磷肥工业的发展比氮肥工业要早一些。1840年，德国人李毕希以硫酸处理骨粉制成易溶于水的过磷酸钙磷肥。1842年，約翰·劳韦斯取得了英国政府关于用硫酸处理骨粉的专利，并建立了第一个过磷酸钙厂。1843年在英国和法国，先后用粪化石（一种含五氧化二磷很低的磷矿）代替骨粉。不久以后，又以硫酸分解骨粉制成磷酸。1856年，德国人博芒主张用磨細的磷矿粉直接施用于土壤中；同年，李毕希又提出以天然磷矿为原料制造过磷酸钙和磷酸。从此，天然磷矿即取代了其他含磷资源，成为制造磷肥和其他磷化合物的原料。

以天然磷矿制造过磷酸钙的技术出现不久，德国人荷耶尔曼等于1884年从托馬斯碱性炼鋼炉中冶炼含磷較高的生鉄，发现所得炉渣虽不溶于水，但易为作物吸收，而具有肥效。于是，欧洲有不少国家大量組織了这种磷肥的生产，并且把它称之为托馬斯磷肥或碱性炉渣。由于它是炼鋼的副产，也有人称之为鋼渣磷肥。

在过磷酸钙、鋼渣磷肥出现不久后，用焦炭和砂子在高溫下分解磷矿制取元素磷的技术也出现了。这一技术首先是在高炉里实现的，以后才改用电炉。随着元素磷生产的发展，用元素磷制成热法磷酸的技术也得到了工业化。

随着磷酸生产的大量发展和酸分解技术的进步，不少高浓度磷肥，如富过磷酸钙、重过磷酸钙、磷酸二钙、硝酸处理磷矿制成的氮磷复合肥料（硝酸磷肥）等，都相继研究成功，并投入工业生产。至二十世紀二十年代，由于合成氨工业的兴起，用氨和磷酸制造的磷酸铵类肥料也出现了，并赢得人們的重視。