

- 848061

529

5/2712



磷酸铵的生产 及其施用

(苏) A. H. 多霍洛娃

B. Ф. 卡尔梅绍夫

Л. Б. 西多尔娜

13

磷酸铵的生产及其施用

(苏) A. H. 多霍洛娃

B. Ф. 卡尔梅绍夫 著

Л. В. 西多利娜

吴志伟 孙 倂

译

张毓明 傅 瑛

化工部化肥工业研究所

《化肥工业译丛》编辑部

一九八八年四月

本书系译自苏联A.Н.Дохолова, В.Ф.Кармышов和Л.В.Сидорина所著《Производство и Применение Фосфатов Аммония》(1986年版)。书中对磷酸铵(磷酸一铵和二铵)生产的发展现状、采用原料、物理化学原理、生产工艺和设备、氮的回收和利用、产品性质、经济评价以及农业施用效果方面的最新进展均作了详细叙述。主要特点是:

1、列有丰富的生产、试验数据和图表,具有较大的实用性和参考价值;

2、尤其注意到中、低品位磷矿制取磷酸铵的问题,突出了料浆法磷酸铵的生产,符合我国当前磷酸铵生产发展的实际需要;

3、对磷酸铵产品中各种组份的肥效分别作了汇总,这在已发表文献中是很少见的。

为此,我们急切地将本书推荐给从事化肥行业的读者,希望能对推动我国高浓度复肥生产的发展有所裨益。

译 者

一九八八年一月

目 录

绪 言

第一章 磷酸铵的特性和生产发展..... (6)

磷酸的特性 (6)

磷酸二铵的特性 (9)

苏联的磷酸铵生产 (10)

国外的磷酸铵生产 (12)

第二章 磷酸铵生产的原料..... (28)

磷酸 (28)

正磷酸 (28)

多磷酸 (41)

氨 (46)

原料消耗的计算方法和实例 (49)

计算方法 (50)

计算实例 (51)

第三章 制取磷酸铵的物理化学原理..... (58)

磷酸铵的性质 (58)

磷酸一铵 (58)

磷酸二铵 (65)

磷酸三铵 (68)

生产过程的物理化学原理 (71)

过程的化学原理 (71)

多组份盐体系 (83)

工艺计算	(98)
磷铵料浆和磷酸盐组成的计算	(98)
中和反应热效应和蒸发水量计算	(106)
第四章 返料法生产磷酸铵	(110)
按照混合-造粒机流程制取磷铵	(110)
按照氨化-造粒机流程制取磷铵	(115)
按照氨化-造粒机流程制取磷酸二铵	(121)
尾气净化	(126)
主要设备和过程特点	(133)
中和设备	(133)
氨化-造粒机	(139)
干燥筒	(141)
沸腾层颗粒冷却器	(144)
辅助设备	(145)
第五章 无返料法生产磷酸铵	(151)
通过料浆浓缩和转鼓造粒干燥机造粒生产磷酸铵	(151)
卡拉塔乌磷块岩磷酸制取磷酸铵	(151)
阿克丘宾磷块岩磷酸制取磷酸铵	(173)
从浓缩磷酸制取磷酸铵	(177)
尾气净化	(184)
气体干法净化	(184)
气体湿法净化	(186)
第六章 磷酸和磷酸铵生产中氨的回收利用	(189)
磷酸浓缩过程中氯化物的释出	(191)
沉淀法从磷酸中析出氯化物	(193)
磷灰石制得的磷酸	(194)
卡拉塔乌磷块岩制得的磷酸	(196)
阿克丘宾磷块岩制得的磷酸	(197)

磷酸脱氟的工艺流程.....	(138)
第七章 磷酸铵的物理性质.....	(201)
第八章 磷酸和磷酸铵生产的经济性.....	(212)
第九章 磷酸铵的农业化学效果.....	(228)
磷酸中磷在苏联各个土壤-气候区采用各种应用方法 时的效果.....	(230)
用各种磷酸盐原料所得磷酸制取的磷酸铵中磷的效果和 有效性.....	(237)
条施生长试验.....	(239)
基施生长试验.....	(239)
用契里萨伊、赛列格拉特、柯尔道尔浮选精矿和上 拉塔乌统矿磷酸制取的磷酸铵的效果.....	(244)
磷酸的农业化学性质与料浆酸度的关系.....	(252)
制备盐的农业化学性质.....	(254)
在确定的介质pH值下用上拉塔乌磷块岩磷酸制取的 磷酸铵的效果研究.....	(262)
农业化学对磷酸质量的要求.....	(268)
测定有效 P_2O_5 含量的溶剂的选择.....	(268)
磷酸的有效性同水溶性磷含量的关系.....	(273)
最佳颗粒度.....	(275)
磷酸中杂质(氟、镁和倍半氧化物)的容许含量.....	(275)
磷酸制混肥.....	(282)
磷酸的经济效果.....	(284)
在苏联各个土壤-气候区以各种方法施用磷酸二铵的 效果.....	(288)
用各种磷酸盐原料所得磷酸制取的磷酸二铵中磷的效 果和有效性.....	(291)

绪 言

世界各国都面临一个问题，那就是如何能够控制自然界生活资源首先是粮食资源的再生产能力，并且还要求不是简单再生产，而要扩大再生产。控制粮食资源扩大再生产的最有效途径是在农业生产中使用无机肥料。^{〔1〕}

苏联粮食纲要决议，农业的一切前途都离不开它的化学化，在现代科学技术革命的形势下这是强化农业和畜牧业的最有力因素之一。化学工业有几个领域作为国家农工联合体组成部分来发展，具有越来越重要的意义。^{〔2〕}

为了提高农作物产量，保证植株的正常生长发育，要求有各种各样具有能为植物吸收的形态的营养元素。对于植物来说，维持生命的重要元素主要是氮、磷和钾，它们被植物从土壤中大量吸收。为了补充这些营养在土壤中的贮备，就要将它们以无机肥料形态施入土壤。

除三种主要营养元素以外，大部分植物还需要钙、镁、硫以及少量施入土壤的微量元素（硼、锰、铝、铜、锌等）。

苏联的实践和国外的经验表明，农作物产量的增加中至少有一半是由于施用了无机肥料而生产和施用肥料的费用可以从农产品增产价值中得到2~3倍的回收。^{〔3〕}这就决定了无论在苏联还是在世界各地都要进一步发展无机肥料生

产。根据联合国工业开发组织预测¹⁹，2000年世界肥料需要将达到3.072亿吨有效物质，其中1.642亿吨氮肥，7660万吨磷肥和6640万吨钾肥（表1）。

表1 2000年世界肥料需要量预测(联合国工发组织)

地 区	肥料需要量, 100万吨N、P ₂ O ₅ 、K ₂ O			
	氮 肥	磷 肥	钾 肥	合 计
世界合计	164.2	76.6	66.4	307.2
发达资本主义国家合计	50.1	26.4	25.1	101.9
北美	27.5	12.9	12.4	52.8
西欧	21.0	10.6	11.2	42.8
日本	0.8	1.6	0.8	3.2
澳大利亚、新西兰	0.8	1.6	0.7	3.1
发展中国家合计	43.4	22.7	12.2	78.3
亚洲	29.3	11.2	5.6	46.1
印度	12.0	4.5	2.4	18.9
拉美	9.0	8.3	5.5	22.8
非洲	5.1	3.2	—	8.3

发展中国家对肥料需要量的比重大大增加，其占世界肥料需要量的比例将从1975年的15%上升到25%。从1975年到2000年人均肥料施用量在发达资本主义国家从55公斤增加到145公斤，在发展中国家从7公斤增加到23公斤。

无机肥料可以分为单元和多元肥料，后者根据生产方法又可分为复合、复合-混合和混合肥料。单元肥料是只含一种营养元素——氮、磷或钾——的无机肥料，其中，例如有

普钙和重钙、磷块岩粉（磷肥）、硝铵、尿素、硫铵（氮肥）、氯化钾、硫酸钾（钾肥）

多元肥料含有至少两种配比不同的植物营养物质。在复合肥料中营养物质参与组成一种化学化合物，例如磷酸铵、硝酸磷肥。复合-混合肥料通过成品单肥和复肥混合，并在混合物中加入液体、气体产物制得。混肥则使两种及两种以上单肥或复合肥料进行机械混合获得。

在第十一个五年计划中，无机肥料的生产结构将在质量方面有些改进，可以保证进一步提高它们的使用效果。

无机肥料的品种由许多因素决定：农业的要求、原料的资源、某一工艺过程的经济性和先进性、运输和动力保障条件、环保对污染的要求以及最后还有国内外生产和使用无机肥料的经验。^[7]

在苏联，根据科学研究和工业经验，并考虑到经济性和农业化学效果后，认为近期内最合理的是发展以磷酸铵为基础的多元肥料生产。^[8]其原因首先是，苏联工业为加工磷灰石和卡拉塔乌、金吉塞波磷块岩精矿制取磷酸、磷酸铵以及进一步生产多元肥料提供有全部必要的数据。^[9]

农业中广泛使用的肥料牌号不超过12个。根据农业对多元肥料品种要求，从下列数字可见，最有意义的是6个牌号，

N: P ₂ O ₅ : K ₂ O	1:4:0	1:1:1	1:1:0
产量, %	35.1	29.5	7.0
	1:1.5:1	0:1:1	1:1.5:1.5
	5.9	5.6	4.2
其它			
	12.7		

无机肥料主要以固体生产。为了改善物理-机械性质，降低吸湿性和结块性，将它们制成有一定粒度的颗粒。优质粒状肥料保证运输和仓库贮存中损失最少，还可容许使用普通谷物播种机将肥料施入土壤。

鉴于肥料产量不断增长，必须完善地将它们送到用户的运输体系，因而越来越广泛地采用散装运输。为了进一步发展这种运输方式，就要采取各种措施提高产品颗粒强度和不结块性^[10]。

另外还生产含二种或三种有效物质的液体多元肥料。液体多元肥料是在各种液、固、气组份（例如正磷酸或多磷酸、氨、尿素、氯化钾）相互作用下制得的。但是这种肥料的生产有季节性，因为冬季保存液体多元肥料有较大困难。

最近三个五年计划以来生产的高度发展，使苏联具有了世界最大的无机肥料工业。1980年苏联无机肥料产量比美国高12.5%，比发达资本主义国家法国、西德、意大利、日本

表 2 几个国家的无机肥料产量

国家	1960	1965	1970	1975	1980	1985
苏联	3.3	7.4	13.1	22.2	24.76	28.86
美国	7.4	11.0	14.6	21.9	22.36	19.356
西德	3.7	4.3	4.7	6.7	4.92	4.229
法国	2.8	3.1	4.4	6.6	5.06	4.515
日本	1.1	1.9	2.9	3.2	2.24	1.723
英国	0.8	1.0	1.1	2.6	2.06	2.014
其它国家	10.62	16.8	26.0	36.1	60.60	—
世界合计	29.6	45.5	67.4	102.3	122.00	130.234

和英国的产量合起来还高50%。表2表明苏联及其它国家无机肥料生产的发展情况（以100万吨有效物质计）。

最近10~15年中无机肥料工业中的技术进步将不仅是扩大品种和提高产品质量，而且还要在工业生产中使用经济上最有利的生产方法。虽然肥料生产成本中原料费用占75~80%，但将二种、三种或多种工艺操作合并在一个设备中进行，以及其它技术改进，将会在整个肥料生产范围内获得可观的经济效果。^[11]

苏联和国外目前主要的肥料形态是磷酸铵，主要是磷酸铵，它以粒状生产，既可单独施入土壤，亦可用来制取需要牌号的混肥。

磷酸铵还可用于食品工业和制药工业，作为抗焦剂浸渍织物、木材和建筑材料，使它们耐热。在将磷酸铵作为饲料（喂养牲畜），食品和药物时，在有害杂质组份含量方面要提出较高要求。

第一章 磷酸铵的特性和生产发展

最能满足农业需要的是适宜于大多数土壤和作物以及施肥方法和施肥期的高效通用肥料。肥料所具有的物理-化学性质应保证与之有关的全部处理过程都能完全、有效和经济地实现机械化。磷酸铵能最大程度满足这些要求，所以就前景而言，在复合肥料中磷酸铵将占据主导地位——其产量所占比重将达到40%。这样的磷酸铵生产规模是根据苏联磷酸盐原料基地的发展特点确定的；即：几乎所有新增资源都是那些从国民经济观点看生产萃取磷酸和进一步生产磷酸铵最有效的磷酸盐原料。发展磷酸铵的同时还将继续发展磷酸二铵生产。

磷酸铵的特性

磷酸铵是含有两种有效物质——氮和磷的水溶性复合肥料。它主要由磷酸一铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 所组成，同时含少量(约10%)磷酸二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 以及硫酸铵、氟硅酸铵、铁和铝的磷酸盐、石膏、磷酸二镁 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等杂质。

这些杂质的含量取决于磷酸盐原料的质量和原料磷酸中硫酸、氟、铁、铝、镁、钙混杂的程度。

以含镁磷块岩(卡拉塔乌、金青塞波、托尔塞矿磷块岩)制磷酸得到的磷酸铵，其组成中经常进入磷酸二镁(沉淀磷酸镁， $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。它会被植物很好地吸收，

但是含有水不溶态 P_2O_5 。在评价磷铵中有效物质总量时 镁含量可不予考虑。

磷铵象其他磷肥一样以分析不同形态的 P_2O_5 含量；水溶态、有效态（可被pH 9的彼特尔曼溶液或0.2 M трилона Б溶液萃取）和柠檬酸溶态（可在2%柠檬酸溶液中溶解）。按照农业化学家的要求，磷铵组成中所具有的水溶性 P_2O_5 应不少于80%~85%。

磷铵主要含不吸湿性盐类。由磷灰石制磷酸得到的含水分1%以下的磷铵，其吸湿点是75%空气相对湿度，由卡拉塔乌磷酸得到的为62~63%。所以，磷铵无需调理，能够散装贮存和不包装运输。

苏联制造磷铵的磷酸采用两种磷酸盐原料，磷灰石浮选精矿和卡拉塔乌磷块岩。最近还确定由金吉塞波、托尔赛、阿克丘宾等矿磷块岩制得的磷酸来加工磷铵。 [12-14, 18]

按照ГОСТ（苏联国家标准）18918-85，粒状磷铵生产依原料不同而有两种有效物质含量不同的牌号：A——用磷灰石精矿得到的磷酸，B——用磷块岩精矿得到的磷酸。

磷铵的质量指标应该符合表1-1的规范：

牌号B的磷铵生产中也可添加0.3~0.5%铜（Cu）。此时磷铵呈浅兰色。

从所列磷铵组成可见，产品中有效物质（N和 P_2O_5 ）的比例大约是1:4。这个比例可以通过向磷铵中添加硝酸、尿素、硫酸等平衡，得到1:1:1的比例。

磷铵是生理酸性肥料，因为所含的氮属铵态（ NH_4^+ 离子在土壤中被硝化而酸化土壤）。磷铵在苏联所有土壤中都是有效的，特别是在黑钙土和栗钙土中。磷铵可以用作经

表1-1

磷铵的质量标准

指 标	两种牌号的规范			
	A		B	
	特级	一级	特级	一级
含 量 %				
P_2O_5 (有效), 不少于	52	50 ± 1	44	42 ± 1
P_2O_5 (水溶), 不少于	48	46	34	32
N	12 ± 1	12 ± 1	11 ± 1	10 ± 1
H_2O , 不大于	1.0	1.0	1.0	1.0
粒度组成*(颗粒粒级)				
< 1毫米, %, 不大于	8	5	8	5
1—4毫米, %, 不少于	95	90	95	90
> 6毫米, %	不存在		不存在	
静压颗粒强度, 兆帕(公斤/厘米 ²)	3(30)	3(30)	3(30)	3(30)
松散度, %, 不少于	100	100	100	100

*零售产品应该完全通过 6 毫米孔筛(按ГОСТ3826-66)。

济作物(如棉花)的基肥及蔬菜、果树和粮食作物的追肥。

磷铵无毒, 无燃烧及爆炸危险。磷铵的物理-机械性质允许其原则上可以不包装运输。磷铵可以用特制的自卸密封车厢、汽车和用蓬布遮盖车身的拖车以散装方式运输。包装磷铵可以用清洁的普通敞蓬车厢、汽车和拖车运输。只要遵循贮运条件, 磷铵贮存的保证期(保持要求的规格)可自生产日起达六个月。

零售商品磷铵以 1~3 公斤和 5 公斤量分别装入聚乙烯薄膜袋、三层包装纸袋和内衬不透水袋的纸板盒。零售商品磷铵

贮存保证期为生产日起12个月，

按照《无机肥料和植保化学品批发价格》No. 05~07的价目表，一吨农用磷铵的批发价是92.5卢布，工业用磷铵依其牌号和等级为188.5~233.5卢布。在销售添加有0.3~0.5%铜的牌号B磷铵时，规定对其批发价每吨增加5卢布。

磷酸二铵的特性

磷酸二铵是一种氮-磷肥料，除了磷酸二铵外还含有各种杂质，它们的含量取决于原料磷酸的组成。由热法磷酸或净化的萃取磷酸制得的磷酸二铵也可用作饲料。以单位 P_2O_5 计，磷酸二铵含的氮比磷铵多一倍。

在苏联，磷酸二铵用硫酸分解磷灰石制得的萃取磷酸来生产。按技术要求 (TY113-08-537—83) 磷酸二铵应符合下列要求：

含 量 %	
P_2O_5 有效	48 ± 1
N 不少于	18
H_2O ，不大于	1.5
粒度组成 (颗粒度)	
< 1 毫米，%，不大于	3.0
1—5 毫米，%，不少于	95
> 6 毫米，%	0
静压颗粒强度，兆帕 (公斤/厘米 ²)	3 (30)
松散度，%*	100

*磷酸二铵的松散度按ГОСТ21560.5—82测定

磷酸二铵可以通过添加硝酸铵、尿素、氯化钾等而制成所需牌号的复合肥料，也可用作干法混肥的组份。运输磷酸二铵可以按照磷铵的规则。

磷酸二铵可以用作粮食作物、经济作物、蔬菜、果树和观赏植物播种前的肥料，作为容易溶于水的肥料也可用作植物的追肥。磷酸二铵根据其磷和氮的含量按磷肥的用量施入。在比较磷酸二铵和磷铵作用的大部分试验中，确定它们对农作物的产量大致起同样的作用。¹³

磷酸二铵象磷铵一样无燃烧和爆炸危险。每吨工业用磷酸二铵的批发价定为251卢布，而农用为95卢布。

苏联的磷酸铵生产

磷铵和磷酸二铵生产的迅速增长有如下几个原因：第一，农化研究表明磷铵和磷酸二铵可以作为高效浓缩磷肥应用于苏联所有土壤和所有农作物；第二，它们可以作为优良的半成品而以任何消费者指定的有效物质比例组织生产复合（混合和复混）肥料；第三，磷酸铵的主要品种——磷铵的制备工艺提供了以令人满意的技术经济指标酸法处理贫磷块岩（23~25% P_2O_5 ）的可能性。磷酸铵生产当前发展的特点是建立生产能力很大的单系统工艺生产线。

在苏联，磷铵生产是根据国内的设备和工艺流程发展起来的。其中大多数是低返料流程。使用高度强化的设备，提高设备操作的可靠性，采用新的结构材料，采用过程自动化的手段，提高了单个机组和工艺生产线的能力。¹⁵

由磷灰石和磷块岩得到的磷酸制粒状磷铵时，有两种生产方法得到工业规模的推广应用：第一种是利用浓磷酸（达

到54% P_2O_5) 在不同的设备中进行造粒和产品的干燥(氨化-造粒机、转鼓造粒-干燥机);第二种是在蒸发装置中蒸发氨化料浆,在转鼓造粒-干燥机中造粒和干燥产品。

在采用磷灰石制浓磷酸的磷铵新车间设计中利用了国产装备的工艺流程。生产磷铵将利用各种磷矿以二水物和半水物流程制得并蒸浓的磷酸。〔16, 17〕

磷铵生产工艺流程中各种设备和工艺生产线的单系统生产能力预料将会大大增加。在工艺中将利用高强度设备:快速氨化-蒸发器,生产能力以料浆计为50~100吨/时;氨化-造粒机和转鼓氨化-干燥机,生产能力以粒状成品计为50和35吨/时;辅助设备(生产能力为10吨/米²·时的筛分机,三辊破碎机,生产能力为200吨/时的提升机)。

为了从磷块岩得到的磷酸制备磷铵,采用了在蒸发设备中浓缩磷铵料浆在转鼓造粒-干燥机中造粒和干燥的工艺流程。

加工各种磷块岩制得的磷酸时,必须除去大量水,因为磷铵料浆的水分含量是75~80%。因此,由磷块岩得到的萃取磷酸制备磷铵在经济上适宜按料浆预浓缩以及接着在转鼓造粒-干燥机中造粒和干燥的流程进行。

在苏联,磷酸二铵生产的发展主要利用大型氨化-造粒机,以磷灰石精矿制的浓缩萃取磷酸(47~50% P_2O_5)作为原料。

预定要实施的磷酸铵生产新流程将最大限度地实行自动化。水系统将实行闭路循环(无排放)。在废气的吸收工段采用了以酸性磷酸铵和石灰乳从气体中两段脱除氨和氟的新方法,防止了有毒气体向大气的排放。国内工业所采用的