

冷冻法硝酸磷肥

生产技术



● 荆宏健 主编

● 陈明良 陈靖宇 畅学华 樊宏原 副主编

2.6

化学工业出版社

化学与三农读物出版中心



ISBN 7-5025-3678-7



9 787502 536787 >

ISBN 7-5025-3678-7/TQ · 1488 定价: 30.00元

764426
573

冷冻法硝酸磷肥生产技术

荆宏健 主编

陈明良 陈靖宇
畅学华 樊宏原 副主编



A0974186

化学工业出版社

应用化学与三农读物出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

冷冻法硝酸磷肥生产技术/荆宏健主编. —北京: 化学工业出版社, 2002.2

ISBN 7-5025-3678-7

I. 冷… II. 荆… III. 硝酸磷肥-生产工艺, 冷冻法
IV. TQ442.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 002628 号

冷冻法硝酸磷肥生产技术

荆宏健 主编

陈明良 陈靖宇 副主编
畅学华 樊宏原

责任编辑: 孙绥中

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
应用化学与三农读物出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9¼ 字数 247 千字
2002 年 2 月第 1 版 2002 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3678-7/TQ·1488

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

《冷冻法硝酸磷肥生产技术》由天脊煤化工集团有限公司、上海化工研究院组织编写，并特邀太原理工大学的樊彩梅博士参加本书的编审工作。全书共分十二章，涉及理论研究、实际生产经验、安全与环保、设备防腐以及硝酸磷肥的农用效果等内容，较为全面地阐述了我国在硝酸磷肥领域的成就与发展状况，是对我国 20 多年来从事冷冻法硝酸磷肥研究、生产等工作的总结。

本书以天脊煤化工集团年产 90 万吨冷冻法硝酸磷肥装置为主要研究对象，按生产过程的实际工序划分章节，采取理论分析与实际操作经验相结合的方法进行编写，对从事硝酸磷肥领域研究和生产的人员具有较高的参考价值。

本书在编写过程中得到天脊煤化工集团有限公司和上海化工研究院相关部门和人员的热情帮助，在此一并表示感谢。

编者

2001 年 6 月

内 容 提 要

书中主要介绍冷冻法生产硝酸磷肥的生产原理，工艺流程，主要设备结构，开停车、正常操作与事故处理，生产过程中的环境保护与安全及硝酸磷肥的肥效等。技术先进，内容实用，可操作性强。并介绍了目前世界上生产硝酸磷肥技术现状和未来的发展趋势。

本书可供从事硝酸磷肥的科研、设计、生产的工程技术人员及广大岗位工人阅读，也可供有关专业大专师生参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 世界复合、混合肥料生产发展概况	1
第二节 复合肥料生产中的硝酸磷肥技术	3
第三节 硝酸磷肥技术简介	6
第四节 硝酸磷肥工艺技术的技术经济评价	23
第五节 硝酸磷肥的产量和在世界肥料行业中的比重	24
第六节 中国发展硝酸磷肥型复合肥料生产的展望	26
第二章 硝酸分解磷矿	27
第一节 原料	27
第二节 酸解反应机理	33
第三节 酸解过程的影响因素	38
第四节 酸解过程的泡沫现象	45
第五节 酸解过程中氮氧化物的逸出	48
第六节 酸解工艺与设备	50
第七节 正常操作与故障处理	53
第三章 酸不溶物的分离	59
第一节 酸不溶物的化学组成和粒度组成	59
第二节 酸不溶物的分离方法	63
第三节 酸不溶物的分离工艺	76
第四节 正常操作与故障处理	79
第四章 硝酸钙的结晶和分离	83
第一节 冻结结晶过程的基本原理	83
第二节 冻结结晶工艺和设备	107
第三节 结晶分离过程和分离设备	118
第五章 母液氨中和	128
第一节 中和过程的基本原理	128
第二节 中和过程的控制	133
第三节 中和过程的工艺和设备	137
第四节 正常操作与故障处理	139

第六章 中和料浆的浓缩	142
第一节 浓缩过程的基本原理	142
第二节 硝酸磷肥料浆蒸发过程的工艺与设备	153
第三节 正常操作与故障处理	156
第七章 造粒与干燥	159
第一节 概述	159
第二节 工艺流程	159
第三节 造粒工艺原理及影响因素	161
第四节 干燥	163
第五节 筛分、破碎、冷却、包裹及除尘	168
第六节 主要设备简述	172
第七节 正常操作与故障处理	174
第八章 硝酸钙的转化及处理	177
第一节 硝酸钙转化	177
第二节 硝酸铵溶液的蒸发	208
第三节 硝酸钙型肥料及碳酸钙副产品的开发与利用	225
第九章 硝酸磷肥装置的腐蚀与防腐蚀	240
第一节 概述	240
第二节 硝酸磷肥装置的腐蚀环境	242
第三节 硝酸磷肥装置的防腐蚀措施	246
第十章 硝酸磷肥生产中的环保与安全	248
第一节 “三废”的产生	248
第二节 “三废”的处理	250
第三节 安全生产	252
第十一章 硝酸磷肥的物理和化学性质	255
第一节 硝酸磷肥的化学成分	255
第二节 硝酸磷肥的物理性质	256
第十二章 硝酸磷肥的农用效果	267
第一节 硝酸磷肥养分吸收特性	267
第二节 硝酸磷肥在农作物上的施用	272
第三节 不同氮磷比的硝酸磷肥的肥效比较	280
第四节 肥料颗粒大小与肥效	281
参考文献	283

第一章 绪 论

第一节 世界复合、混合肥料生产发展概况

19 世纪上叶, 世界上开始出现商品肥料生产。19 世纪下半叶就开始有粉状混合肥料生产和消费的记载。1919 ~ 1920 年度, 美国肥料混合物 (Mixed goods) 的消费量为 1116 万 t, 其中含 263 万 t 植物养分 ($N + P_2O_5 + K_2O$)。1948 ~ 1949 年度, 美国粉状混合肥料占肥料总消费量的 69.2%。

20 世纪 20 年代初开始出现颗粒状肥料 (在此之前的肥料为结晶状、粉状肥料)。美国是在 1936 年开始颗粒状复合肥料的生产。西欧国家是肥料工业的发源地, 但是在 20 世纪 40 年代前, 欧洲国家只生产含一种植物主要营养分的肥料。第二次世界大战后, 劳动力缺乏, 工农业生产恢复, 促使一些国家重视复合肥料生产。

20 世纪 50 ~ 70 年代, 造粒型复合肥料 (也称均匀 NPK 复合肥料) 在美国肥料生产、消费中占重要地位, 1960 年时占美国肥料总消费的 52%。均匀复合肥料的特点是一个肥料颗粒中同时含有两种以上的植物主要养分。由于养分相互间的协同作用 (Synergistic effect of nutrients) 而促进植物对各种养分的吸收, 因而施用均匀复合肥料具有更好的农作物增产效果。

早在 1970 年时, 一些欧美国家复合肥料在化肥总量中所占比重为: 英国 75%, 美国 70%, 法国 60%, 荷兰、原西德、挪威、意大利约 25%, 前苏联 20%。1974 ~ 1975 年度, 美国化肥中 P_2O_5 的 82%, K_2O 的 67%, N 的 24% 以肥料混合物的形态施用。大量试验研究和农业实践认为农作物生长所需 P 素、K 素的 90% 和所需 N 素的 50% 左右以复合肥料的形态于作物耕种前期施用, 作物生长期再追施氮肥, 有利于减少养分由于沥滤、分解的损失。根据不

同的农作物、不同的土壤肥力、不同的施肥方法，生产和施用的复合肥料的规格（N-P₂O₅-K₂O 的含量或比例）多至数百种。但实际上主要的 N:P₂O₅:K₂O 比例为：1:1:1，2:1:1，2:2:1，4:2:1，1:4:4，1:4:2，2:2:3 等。

20 世纪 60 年代开始，在美国随着基础肥料生产和农业测土施肥技术的发展，根据土壤肥力、作物种类、预期产量，把颗粒基础肥料配料——掺混——为农户农田施肥的掺混肥料行业得到了迅速的发展。1975 年，美国均匀复合肥料和散装掺混肥料的产量相当。此后，掺混肥料和流体复合肥料的比例继续增高，均匀 NPK 复合肥料的比例继续下降。至 1989 年度，美国的肥料总消费量为 4600 万 t，团粒肥料厂已只有 37 家，产量为 240 万 t，占肥料总消费量的 5.2%。1991 年度又降为 4.2%。掺混肥料则上升为占肥料总消费量的 46%。

20 世纪 80 年代末，在欧洲多数国家和日本，化肥生产呈萎缩趋势。有些化肥生产工厂改用进口的磷酸铵等颗粒基础肥料生产掺混肥料，取代传统的料浆法造粒型复合肥料。据估计当时全世界的化肥产量约为 40000 万 t，其中 2000 万 t（5%）为掺混肥料，美国和加拿大是掺混肥料的主要生产国。6000 万 t（15%）为复合肥料。3000 万 t（7%）为流体肥料。其余的 30000 万 t（73%）是尿素、硝酸铵、硫酸铵、过磷酸钙、钾盐等单体肥料。生产掺混肥料的主要国家和产量如下。

国 家	估计年产量/10 ⁶ t	国 家	估计年产量/10 ⁶ t
美国	9.0	中美洲国家	0.6
加拿大	3.0	日本	0.6
巴西	2.8	其他	2.0
爱尔兰	1.0	总计	20.0
英国	1.0		

个别国家如爱尔兰共和国，20 世纪 70 年代后期已没有基础肥料生产。1990 年消费的 175.1 万 t 化肥中，112.8 万 t 用进口的颗粒基础肥料混合配制成 21 个规格的 NPK 掺混肥料，其余的 62.3 万 t 为单体肥料硝酸铵和尿素。掺混肥料和单体肥料的比例是

65%:35%。

几年之后据国际肥料发展中心 (IFDC) 的调查, 1993 ~ 1994 年度全世界化肥总产量为 33000 万 t, 含 13150 万 t ($N + P_2O_5 + K_2O$)。其中单体肥料 17800 万 t, 掺混肥料 5000 万 t, 粒状 NPK 复合肥料 4600 万 t, 二元肥料 (主要是磷酸铵) 3100 万 t, 流体肥料 2500 万 t。图 1-1 示出该年度各类肥料的产量和比例。

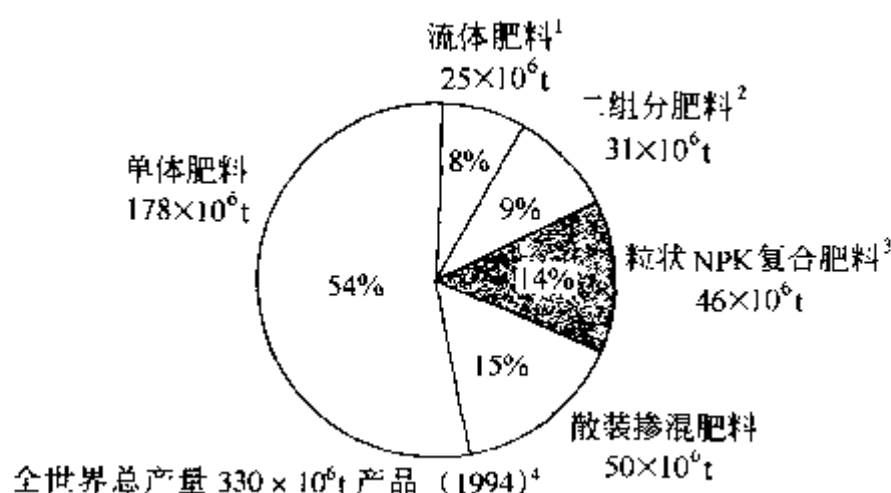


图 1-1 1994 年全世界不同类型肥料的产量估计

1. 含有一种和多种养分的液体肥料, 包括液氨;
2. 磷酸铵产品;
3. 蒸汽/水造粒, 化学和挤压造粒产品;
4. 1993 ~ 1994 年度的养分总产量为 131.5×10^6 t ($N + P_2O_5 + K_2O$)

资料来源 IFDC 数据库

发展中国家通常都是先发展单体氮肥、单体磷肥生产, 然后转为发展复合肥料生产。综上所述, 现代化肥生产和使用的近半数复合肥料和混合肥料。中国复合肥料、混合肥料生产的发展必然有着广阔的前景。

第二节 复合肥料生产中的硝酸磷肥技术

19 世纪初, 科学家从人类农业耕作的实践经验, 确定骨粉是可以向农作物提供磷素的物质。1830 年以后又发现用硫酸处理过的骨粉可以提高肥效。有人还尝试了在硫酸处理骨粉形成的物料中加入炼焦副产硫酸铵后用于农业施肥。虽然那时还没有混合肥料的

概念，但实际上人们已开始使用液体混合肥料了。19 世纪 40 年代，人们发明了用硫酸处理磷矿制造过磷酸钙的方法。很快，过磷酸钙发展成制造磷肥的重要方法。过磷酸钙生产的要点是用强酸的氢离子把难溶性的磷酸三钙盐化解成可溶于水或植物根酸的磷酸一钙、二钙盐。按照这样的认识，用其他强酸同样也可以酸解磷矿。事实也确实如此。

1908 年，俄国学者 Д.И.Прянишников 和 З.В.Брицки 就提出用硝酸分解磷矿可以制得含 N、P 肥料的见解。1927 年，德国德法本公司首先用硝酸-磷酸的混合酸分解磷矿，再向酸解产物加入钾盐而得到含 N、P、K 综合养分的肥料。但因产品有很重的氨味等问题，不到一年就停产了。1928 年，挪威 Odda Smelt 公司的 E.B.Johnson 提出用硝酸分解磷矿，得到的酸解液用冷冻的方法分离掉大部分硝酸钙，然后再加工成肥料的方法。1930 年，该专利转让给挪威 Norsk Hydro 公司。1938 年 Norsk Hydro 公司开始出售硝酸磷肥产品。这是冷冻法硝酸磷肥最早的工业实践。与此同时（1933 年），瑞士的 Lonza 公司提出用 70% 硝酸分解磷矿粉制造硝基过磷酸钙的方法。产品含 N 8%、P₂O₅ 16%。产品中因含有硝酸钙水合物而具有极强的吸湿性，加上产品总养分含量低、生产中二氧化氮逸出严重等问题而未见推广应用。

1942 ~ 1945 年间，Norsk Hydro 公司的硝酸磷肥生产由于战争，原料中断而停产。战后恢复生产，1950 年时，冷冻法硝酸磷肥的产量为 40000t/a。1950 年左右，德国的 BASF 公司，荷兰的 Dutch State Mines，法国的一些化工厂都相继开发自己的冷冻法和混酸法硝酸磷肥技术。因多数公司的技术基础都涉及冷冻除钙的 Odda 工艺，因此，冷冻法硝酸磷肥被肥料界统称为 Odda 法。

用硝酸分解磷矿制肥料的优点是利用硝酸氢离子的化学能量分解磷矿，而硝酸根又作为氮肥成分保留在产物中。硝酸的双重利用决定了硝酸磷肥技术的技术经济优胜性。硝酸分解磷矿制肥的第一步是用硝酸分解磷矿，其反应式如下：



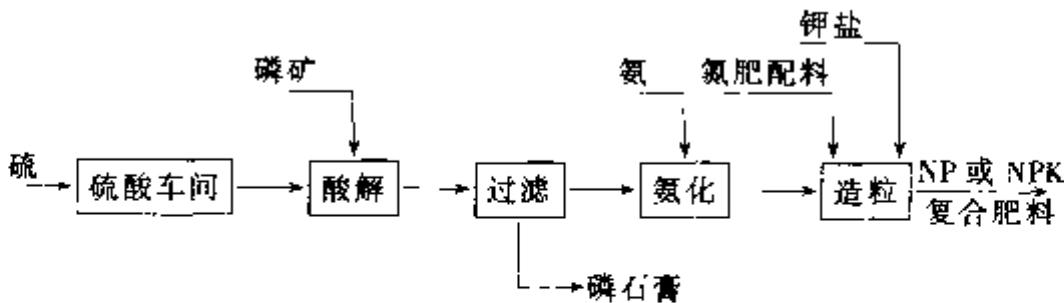
反应生成的硝酸钙和磷酸均溶于水，必须把酸解液中的大部分硝酸钙分离掉，然后把含有部分硝酸钙（设为上式的 1/3）和磷酸的溶液用氨中和制肥，其反应如下：



生成物为 1 分子柠檬酸铵溶性的磷酸二钙，1 分子水溶性的磷酸一铵和 2 分子硝酸铵。混合物的 P_2O_5 水溶率为 50%，可满足农业用肥对 P_2O_5 溶解性的普遍要求。若硝酸钙或 Ca^{2+} 分离率降低，制得的肥料的 P_2O_5 水溶率将会降低。进一步降低 Ca^{2+} 的分离率会使中和后物料的部分 P_2O_5 退化成不溶于柠檬酸铵的化合物。此外，产物中过多的钙化合物将如惰性物质那样使产物的总养分含量降低。

与硫酸分解磷矿制 NP/NPK 复合肥料的过程相比，有如图 1-2 所示的情况。硫酸法由于酸解磷矿时就生成可以过滤分离的硫酸钙，整个生产过程的流程较短。硝酸法由于生成的硝酸钙溶于水溶液，需经钙盐的结晶或沉淀处理再行分离。分出的钙盐往往还需另

硫酸法



硝酸法

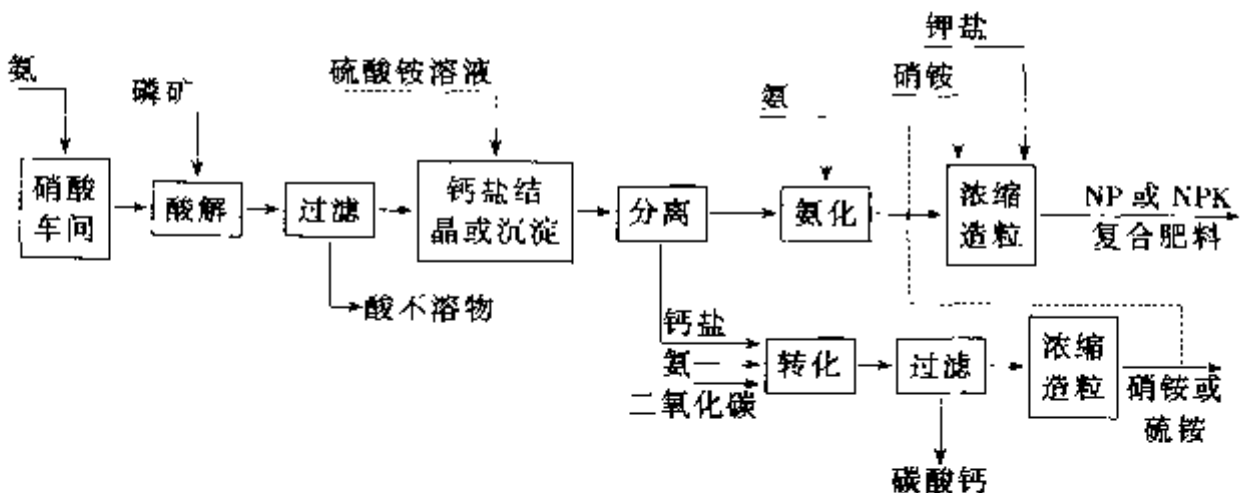


图 1-2 硫酸法、硝酸法制 NP/NPK 复合肥料工艺过程的比较

作加工处理，回收有用的物质，因此流程较长。

如此，从磷矿的硝酸分解液除去钙离子是至关重要的技术问题。好些国家的化学公司所属研究部门研究开发了多种硝酸磷肥生产技术，多数达到了能够用于生产的目的，使硝酸磷肥生产技术在世界复合肥料生产中占有一定的份额。硝酸磷肥技术发展及应用情况叙述于后。

第三节 硝酸磷肥技术简介

一、冷冻法硝酸磷肥工艺

(一) 典型的 Odda 法工艺

从公司自建生产工厂的历史和工厂的生产规模来说，有代表性的 Odda 法工艺应当是 Norsk Hydro 法和 BASF 法。本节叙述这两个方法共同的原则生产流程。以后形成的其他商业名称的类似技术，按其个别生产步骤的工艺改良和设备改进在后一节中叙述。

代表性的 Odda 法工艺原则流程如图 1-3 所示。生产过程包括：硝酸分解磷矿，冷冻结晶分离硝酸钙，冷冻母液的中和，中和料浆的蒸发浓缩，浓缩料浆的造粒干燥，副产硝酸钙的加工诸工序。

1. 硝酸分解磷矿 在磷矿酸解工段，磷矿粉和硝酸在串联连接的 2~3 只搅拌槽内进行反应，反应式见 (1-1) 式。加入酸解槽的硝酸的浓度在 60% 左右。硝酸的用量为按磷矿化学组成与硝酸反应时化学计算量的 120% 左右。反应物料的温度控制在 60~70℃。加料硝酸的一部分来自酸不溶物分离和硝酸钙过滤分离滤饼用硝酸洗涤后形成的洗涤液。

2. 酸不溶物分离 酸解产生的酸解液含有来自磷矿的石英之类的不溶性固体细粒。它的数量和粒度大小随矿种的不同而不同。含量低的个别精选磷矿只含约 1% 的不溶物。有些磷矿含不溶物高至 15% 左右。不溶物随着物料通过生产过程中的各个操作单元，使输送泵、管道、设备受到磨蚀，又会影响最终产品的养分含量。为此，酸解液先经沉降分离，得到的含固体悬浮物 < 0.5% 的酸解液送入酸解液中间槽，然后再送往后面的加工工序。沉降得到的不

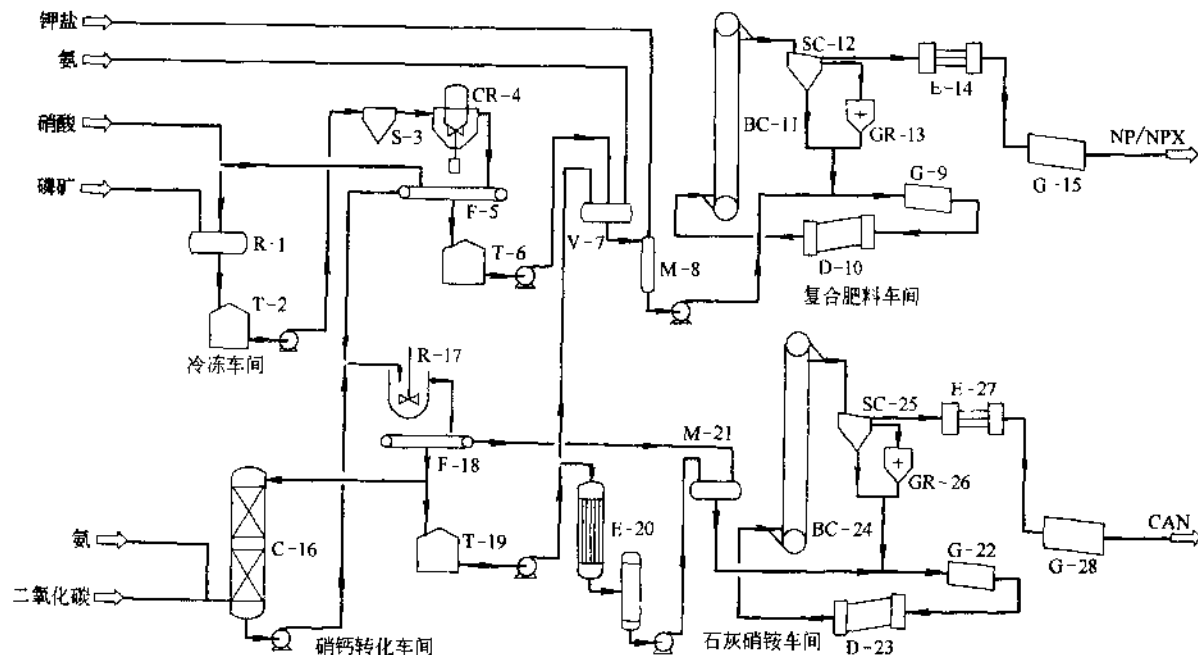


图 1-3 冷冻法硝酸磷肥流程示意图

R-1—溶解反应器；T-2—酸解液受槽；S-3—不溶物分离器；CR-4—结晶器；F-5—硝酸钙母液储槽；V-7—中和槽；M-8—混合器；G-9、G-22—造粒机；D-10、D-23—干燥机；BC-11、BC-24—提升机；SC-12、SC-25—筛分机；GR-13、GR-26—破碎机；E-14、E-27—流化床冷却器；G-15、G-28—包裹筒；C-16—碳化塔；R-17—转化反应器；F-18—碳酸钙过滤器；T-19—硝铵液储槽；E-20—蒸发系统；M-21—混合器

溶物沉淀泥浆再经过滤，用硝酸、接着用水洗涤。洗涤液返回酸解部分，废渣再用水洗净后作建筑用砂，或者排放。

3. 冻结结晶分离硝酸钙 酸解液间歇地加入一组分批操作的结晶器。降温结晶所需的冷量由后面制肥部分的中和操作和硝酸钙转化用氨的蒸发提供。不足的冷量由冷冻机提供。

结晶器是倒槽操作的。倒槽操作由计算机控制的自动阀门完成。达到预定冷却终点温度的结晶器卸料至过滤机加料槽。冷却终点温度决定于预定的成品肥料 P_2O_5 水溶率。一般制 75% ~ 80% P_2O_5 水溶率成品时的终点温度为 $-2 \sim -5^{\circ}C$ 。

硝酸钙结晶与母液的分离在设有洗涤区的带式过滤机或多台转鼓过滤机内完成。用冷却过的硝酸或硝酸钙溶液来洗涤结晶滤饼，使滤饼含有的 $P_2O_5 < 0.2\%$ 。过滤机抽出的母液是含有磷酸和少量硝酸钙的溶液，称冷冻母液，进入中间储槽。此溶液的 CaO/P_2O_5 比值藉控制结晶器最终操作温度，或藉加入少量原始酸解液来调整。过滤机卸下的四水合硝酸钙结晶溶于加热的硝酸钙溶液或硝酸铵溶液，转送至硝酸钙转化部分。

4. 冷冻母液的中和、蒸发 含有磷酸和硝酸钙的母液用氨气中和，发生的化学反应见式 (2)。生成物是硝酸铵、磷酸铵和磷酸二钙。中和操作的控制直接决定其后产品的组成。操作控制包括调节冷冻母液的加料量、为调节 CaO/P_2O_5 比加入的少量原始酸解液量、通入的氨量、还有从硝酸钙转化系统返回的硝酸铵浓缩液量。料浆氨化度（中和度）或 pH 值的控制最关键。中和操作在 0.15 ~ 0.25MPa 压力—相应的温度 150 ~ 180 $^{\circ}C$ 下进行。应该在具有料浆强制循环的中和槽内进行操作，此时料浆会有较低的粘度。

中和反应发生的热量使料浆蒸发水分，使料浆的水分有所降低，然后料浆再经过蒸汽加热的蒸发器浓缩到料浆所需要的浓度 96% ~ 99%。

中和及蒸发操作工序都设有尾气洗涤器，以回收操作中随水汽逸出的氨气和雾沫。洗涤液主要含有硝酸铵，可把它返回中和器，以免养分损失和污染环境。

5. 料浆的造粒、干燥 蒸发浓缩得到的 N-P 料浆最终要制成颗粒状固体产品。当生产含钾的产品时，一般在料浆造粒时加入钾盐（氯化钾或硫酸钾）。早期采用的料浆造粒方法主要是捏合机造粒法。造粒过程是和物料的干燥结合在一起进行的。该法在 20 世纪 50~60 年代也是磷酸铵和硫磷酸铵等复合肥料生产中普遍采用的料浆造粒工艺。

浓热的料浆与来自干燥、筛分设备的细粉粒干料（称返料）加入有许多桨叶的卧式双轴混合器。在桨叶的翻动作用下，料浆和固体粉粒物料发生细粒的粘结和粗粒物料表面的涂覆作用，使料浆和粉粒形成成粒物料。含有水分的成粒物料再经干燥降低水分含量，然后进行筛分，取 2~4mm 的颗粒物料为成品。

筛下的细粉粒和筛上的大粒物料粉碎得到的粉粒一起返回造粒机，如此循环操作，料浆就变成良好的颗粒产物。

6. 副产硝酸钙的加工 从硝酸钙过滤机分离出的硝酸钙是结晶状的四水硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。对于一般商品磷矿（ P_2O_5 约 33%）用 Odda 法制造水溶率为 50% 的 20—20—0（N- P_2O_5 - K_2O ）复合肥料产品时，每吨产品会得到 0.8~1.0 吨硝酸钙。四水硝酸钙的熔点为 42℃。它的吸湿性很强，30℃ 下的临界相对湿度为 46.7%。四水硝酸钙含有的结晶水占自身质量的 30.5%，含 N 只有 11.86%，因此，四水硝酸钙不宜直接作固体肥料使用。硝酸钙的再加工就必然成为硝酸磷肥生产的一部分。

四水硝酸钙再加工的主要方法如下。

(1) 加工成物理性较好的化学组成为 $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的颗粒状肥料级硝酸钙。其含 N 量虽然仍然较低（15.5% N），但是它的熔点高了许多，临界相对湿度高至约 70%（30℃ 下）。它含有的 Ca^{2+} 对酸性土壤、对有些特别需钙的作物很适用。它的加工过程包括：向四水硝酸钙添加硝酸铵，蒸发掉部分水分，使溶液的组成调整为上述分子比例，然后把含水 16.7% 的热溶液喷洒在温度在 60℃ 以下的油浴中，硝酸钙即凝固成粒，含油和颗粒的出料经离心机脱油就得到成品。