

过磷酸钙和混复肥料的生产



孙来九 郭人民 编 著

西北大学出版社

过磷酸钙和混复肥料的生产

孙来九 郭人民 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

西北大学出版社

过磷酸钙和混复肥料的生产

孙来九 郭人民编著

西北大学出版社出版

(西安市小南门外)

陕西省新华书店发行 陕西省印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张8.25 字数177千

1985年10月第1版 1985年10月第1次印刷

统一书号: 15320·2 定价: 1.80元

前 言

磷肥是当今化肥产品中的一个大类,过磷酸钙(简称普钙)是这个大类里的主要品种之一。

在国外,虽然发达国家竞相发展高浓度的复(混)合肥料,但在磷肥的品种结构中,过磷酸钙仍占相当比重。根据日本UNICO公司综合的资料,1984/1985年度全世界过磷酸钙产量为1424.1万吨(以 P_2O_5 计),约占磷肥总产量的四分之一。在我国,过磷酸钙的生产更占有举足轻重的地位,且在较长时间内,仍将是磷肥生产的主要品种。这有两个原因。其一,我国的磷矿质量和品位较低,限制了高浓度磷肥生产的发展,磷肥产量远远不能满足农业上的需要;其二,过磷酸钙不仅可作为单一的磷肥施用,而且是制取氮、磷、钾或氮磷钾多元复(混)合肥料的基质或“调整剂”,而复(混)合肥料对于提高肥料的利用率,改善氮磷钾比例失调的状况,都具有重要意义,无疑是肥料发展的方向,此外它还具有工艺简单、投资少等优点。

目前全国过磷酸钙产量约占磷肥总产量的70%;而过磷酸钙总生产能力中,中小型厂家的生产能力又占80%左右。这就是说,目前我国磷肥的主要来源是仰赖于中小厂家生产的过磷酸钙。因此,搞好中小型过磷酸钙厂的生产,不断提高其产品质量,降低成本,增加品种,乃是我国磷肥工业战线上的当务之急。笔者编写此书的出发点即在于此。

书中除一般介绍过磷酸钙的生产过程、基本原理、主要设

备及物料衡算外，特别注意着重解决目前生产实际中关系到提高技术水平和管理水平的若干重要问题。这些问题包括：

一、 对生产中逸出的含氟气体的处理方法及氟硅酸的回收加工利用（连续法生产氟硅酸钠、冰晶石及氟化物沉淀法生产磷酸二氢钾等产品）作了详细的叙述和评价；

二、 对过磷酸钙的改性，特别是用含高铁铝磷矿制过磷酸钙和防止有效磷后期退化作了深入阐述，还采用正交试验法找出了适宜的工艺条件，并提供了实验数据；

三、 对以过磷酸钙为基质的复（混）合肥料，即普钙—尿素系、普钙—硫铵系、普钙—硝铵系及尿素—磷铵系等，作了系统介绍。

上述问题包含了笔者多年来从事化工教学和研究的若干成果，其中关于过磷酸钙改性、制磷钾复合肥料等问题的研究成果曾获一九八三年陕西省科学技术成果二等奖，正在被国内许多厂家应用。

本书在撰写过程中，承蒙化工部化学肥料研究所刘自强高级工程师、山东省石油化工厅刘振声高级工程师不吝指教，悉心审阅，笔者深表谢忱。

由于笔者理论水平有限，实践经验不足，书中的缺点，错误在所难免，恳切希望读者批评指正。

编 者

1985年4月

内 容 提 要

本书介绍了过磷酸钙的生产过程、基本原理、主要设备及其物料衡算，并对连续法生产氟硅酸钠、冰晶石及氟化物沉淀法生产磷酸二氢钾等产品作了详细叙述和评价。书中对过磷酸钙的改性作了全面系统的介绍，特别对含高铁铝磷矿制过磷酸钙和防止有效磷后期退化问题作了深入的阐述；还对以过磷酸钙为基础的复（混）合肥料，作了系统介绍。

本书可供从事磷肥生产、科研的技术人员和工人阅读、参考，也可作为大专院校无机化工专业磷肥课教材。

目 录

概 述	(1)
第一章 过磷酸钙生产的原料和磷矿的加工.....	(4)
第一节 磷矿	(4)
一、磷矿的种类及特性	(4)
二、磷矿资源概况	(6)
三、过磷酸钙生产对磷矿的要求	(7)
第二节 硫酸	(9)
一、结晶温度	(10)
二、密度	(11)
三、稀释热与混合热	(14)
第三节 磷矿石的加工过程 及 设 备	(15)
一、磷矿的破碎	(15)
二、磷矿的粉碎	(17)
三、磷矿粉碎流程及主要设备	(20)
第二章 过磷酸钙生产原 理	(39)
第一节 有关化合物的物理化学性质	(39)
一、磷酸	(39)
二、磷酸盐	(40)
三、硫酸钙的种类和性质	(45)
第二节 过磷酸钙生产过程的化学原理	(48)
一、主要化学反应及反应机理	(48)

二、其它副反应.....	(49)
第三节 第一阶段反应过程的理论分析.....	(51)
一、反应过程中物料的变化.....	(51)
二、反应过程的化学平衡与相平衡.....	(53)
三、酸分解磷矿动力学.....	(56)
第四节 混合化成过程.....	(64)
一、影响磷矿分解的因素.....	(64)
二、操作方法及优惠工艺条件选择.....	(72)
第五节 第二阶段反应过程的理论分析.....	(74)
一、过程的基本特点.....	(74)
二、 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 三元物系相图.....	(76)
三、第二阶段反应过程的理论分析.....	(82)
四、过磷酸钙物相组成分析.....	(91)
第六节 过磷酸钙的熟化过程.....	(97)
一、熟化过程中有关组分含量的变化.....	(98)
二、熟化过程控制条件的选择.....	(99)
第三章 含高铁铝、镁磷矿制过磷酸钙	(102)
第一节 含高铁铝磷矿制过磷酸钙过程的特点.....	(102)
第二节 防止有效磷后期退化的措施.....	(106)
一、基本原理.....	(106)
二、适宜工艺条件的确定.....	(107)
第三节 含镁磷矿分解过程的特点.....	(111)
第四章 过磷酸钙生产工艺流程、物料及主要 设备的计算.....	(116)
第一节 过磷酸钙生产工艺流程.....	(116)
第二节 过磷酸钙生产的物料衡算.....	(118)
一、计算数据.....	(118)

二、物料计算	(119)
第三节 主要设备的计算	(122)
一、立式混合器	(122)
二、回转化成室	(127)
三、皮带化成机	(130)
四、链板化成室	(132)
五、熟化库的有关问题	(133)
第五章 含氟气体的回收利用	(135)
第一节 含氟气体的吸收	(135)
一、吸收原理	(135)
二、吸收设备和流程	(137)
三、吸收室的计算	(139)
四、对氟逸出率的讨论	(142)
五、影响吸收率的因素	(144)
六、吸收设备的防腐材料	(146)
第二节 连续法合成氟硅酸钠	(147)
一、工艺流程	(147)
二、生产原理	(148)
三、连续法生产氟硅酸钠的特点	(150)
第三节 人造冰晶石的生产	(150)
一、直接合成法	(151)
二、氨法	(155)
三、南斯拉夫法	(159)
第四节 氟化物沉淀法生产磷酸二氢钾	(160)
一、基本原理	(160)
二、生产过程及操作条件	(161)
三、工艺流程	(164)
第五节 氟硅酸的直接利用	(166)

第六章 过磷酸钙的改性	(168)
第一节 过磷酸钙的粒化.....	(168)
第二节 过磷酸钙的氨化.....	(169)
第三节 含钾过磷酸钙.....	(171)
一、生产的基本原理.....	(172)
二、影响磷钾含量的因素.....	(173)
第七章 以过磷酸钙为基质的混复肥料的生产	(177)
第一节 混复肥料的特征及分类.....	(177)
第二节 肥料的相合性和混复肥料组分 的计算.....	(178)
一、肥料间的协同作用和对抗作用.....	(178)
二、混复肥料组分含量的计算.....	(180)
三、粒状混复肥料的物理性能的测定.....	(183)
第三节 过磷酸钙—尿素系混复肥料.....	(188)
一、简述.....	(188)
二、生产过程的物化原理.....	(189)
三、生产工艺过程.....	(192)
第四节 过磷酸钙—硫酸铵—氯化钾混复 肥料.....	(202)
一、混复肥料的存在形态.....	(202)
二、基本化学反应和生产原理.....	(204)
三、生产工艺简述.....	(207)
第五节 过磷酸钙—硝酸铵系混复肥料.....	(208)
第六节 磷铵—尿素系混复肥料.....	(209)

主要参考文献

附录

附表1 常用酸碱的比重和浓度

- 附表 2 硫酸温度、浓度、比重对照表
- 附表 3 氟硅酸水溶液在17.5℃时的比重、浓度对照表
- 附表 4 氟硅酸浓度、温度、比重对照表
- 附表 5 废气、废水排放标准
- 附表 6 常用肥料有效成分含量之间的换算
- 附表 7 肥料化合物的结晶系、折射率、比重和格子参数
- 附表 8 肥料化合物的粉末法的X衍射值 (Cu, K α)

概 述

氮、磷、钾是农作物生长的主要营养元素。习惯上把它们称为肥料的三要素。

磷是作物核酸及核苷酸的组成部分，是组成原生质、细胞核的主要成分。它的作用是促进作物根系发达，更好地从土壤中吸收水分和养分，促进作物的生长发育，提早成熟，穗粒饱满，大大提高谷物、块根作物等果实的产量。此外，它还可以增强作物的抗寒性和抗旱性，提高块根作物中糖和淀粉的含量。一般作物在生长期缺磷时，其特征是，叶子卷曲，容易脱落，甚至在叶子上出现红、紫、褐色的斑点，分蘖少，开花迟，产量质量都将受到影响，严重时甚至不能生长。

我国施用磷肥的历史已有近20年了。通过许多地区在较长时期施用中积累的经验表明，磷肥的增产效果是十分明显的。中国农业科学院土壤肥料研究所化肥网组^[1]曾对我国几种主要作物每亩增施 P_2O_5 6~18斤，平均每斤 P_2O_5 增产稻谷3.6斤，小麦8.1斤，玉米9.4斤，谷子3.9斤，青稞5.8斤，棉花(皮棉)0.25斤，大豆1.3斤，油菜籽3.5斤。可以预料，随着磷肥施用技术的深入研究，它将日益在我国农业生产中，发挥更大的增产效果。

世界磷肥工业的发展比氮肥工业要早一些。1840年，法国人李毕希以硫酸处理骨粉制成易溶于水的过磷酸钙。1842年约翰·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工厂。1856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，天然磷矿成为制造磷肥的原料。

近年来，各国虽然竞相发展高效复合肥料，但在磷肥品种结构中，至今过磷酸钙仍占重要的地位。根据有关资料表明1984/1985年度全世界过磷酸钙产量为1424.1万吨（以 P_2O_5 计）约占磷肥总产量的四分之一。

我国解放前仅台湾省有一个规模很小，生产十分落后的过磷酸钙工厂。解放后，磷肥工业得到了迅速的发展，其中以过磷酸钙发展最快，其产量约占我国磷肥总产量的70%，技术发展很快。近年来还开展了低品位磷矿的加工利用和开发了以过磷酸钙为基质制取含有氮磷或氮、磷、钾多元素粒状复（混）合肥料的新工艺。并进行了高浓度复合肥料的研究。关于过磷酸钙的质量标准和检验方法，国家已有统一规定。

过磷酸钙是用磷矿粉和硫酸起化学反应后而制得的一个多种组分的混合物。它是由若干种固相：钙、镁、铁、铝的磷酸盐、无水硫酸钙、硅胶（ $SiO_2 \cdot nH_2O$ ）和未分解的矿物等和相应的液相组成。固相重量占总量约56~72%，其中，硫酸钙占50%左右。液相主要是被磷酸二氢钙饱和的磷酸水溶液。当加热过磷酸钙时起下列化学变化：于120℃磷酸二氢钙失去结晶水转变为无水磷酸二氢钙，温度高于150℃时，无水磷酸二氢钙失去结合水转变为焦磷酸氢钙 $[CaH_2P_2O_7]$ ，温度再高，焦磷酸氢钙转变为偏磷酸钙。焦磷酸氢钙对作物没有肥效，偏磷酸钙是枸溶性磷肥。

过磷酸钙生产的过程可分为间歇式、连续式和半连续式。它的生产方法可归纳为两种，干法（稀酸矿粉法）和湿法（浓

酸矿浆法)。

稀酸矿粉法是目前过磷酸钙生产的主要方法。该法用浓度60~70%的硫酸和经干燥、粉碎的磷矿粉混合，经化成、熟化制得成品。浓酸矿浆法，是我国磷肥工业中制取过磷酸钙的另一种新的工艺方法。它直接使用浓硫酸与矿浆反应制取过磷酸钙。

我国大、中型和一部分小型过磷酸钙厂，全部是连续式机械化生产。少量的小型厂为间歇式生产。间歇式生产效率低，产品质量差，目前也正在向连续式机械化生产方面转化。

连续式过磷酸钙生产流程有以下两种：

回转化成流程：这种流程采用多浆混合器与回转化成室。料浆由混合器连续进入化成室，室内装有回转切削器，将固化后的物料连续切削出料，此后送往熟化仓库。

回转化成适用于各种磷矿的生产，特别是对难分解的磷矿，由于化成时间较长，适应于料浆的稀稠变化，新鲜的过磷酸钙物理性能好。但这类化成室结构比较复杂，投资费用较高，施工安装要求严，设备的维修和清理工作量都较大。

皮带化成流程：这种流程采用多浆混合器与皮带化成机。料浆从混合器连续流至化成皮带上，随皮带不断向前移动，物料在皮带上停留15~20分钟进行化学反应并固化，固化后的过磷酸钙经回转切削器打碎，然后送往熟化仓库。

皮带化成流程适用于较易分解的矿，生产能力大，结构简单，操作控制和清理容易，物料在皮带上化成时水分蒸发量大。化成时间短。皮带一般可使用1~2年。

第一章 过磷酸钙生产的原料和磷矿的加工

第一节 磷 矿

一 磷矿的种类及特性

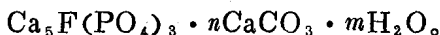
自然界中已知的磷酸盐矿物有120种以上，但具有工业价值的是钙的磷酸盐矿物，工业上称为磷矿。磷矿主要用于制造磷肥和磷酸。部分用作化工原料以提取黄磷、赤磷、制造其它磷酸盐和磷化物等。在农业、医药、火柴、染料、制糖、食品、纺织、玻璃、陶瓷、饲料以及国防工业中均有重要用途。

天然磷矿石可分为磷灰石和磷块岩(或称为纤核磷灰石)两大类。它们的主要成份都是氟磷酸钙 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 。实际上氟磷酸钙是三个摩尔的正磷酸钙和一个氟化钙的复盐，其分子式为 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ 。天然磷矿石所含的钙，有时能被 Sr^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 所取代。在某些情况下，所含的氟也可能被 Cl^- 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 所取代。

磷灰石矿是一种晶质的磷矿。由熔融的岩浆冷却结晶而成，属于火成岩矿物。具有六角形晶体结构，不含结晶水，比重 $3.18 \sim 3.41$ ，其颜色由于所含杂质的不同或共生的矿物的不同，有灰白色、灰绿色或紫色等，以带灰绿色较普遍。纯的氟磷灰石含 P_2O_5 42.26%。

在我国，已发现有不少磷灰石矿，但都是低品位的，含 P_2O_5 3—5%。例如陕西凤县、辽宁建平等地的磷矿。

磷块岩（纤维磷灰石）是由几百万年前海洋湖泊中许多含磷物质沉积而形成的矿层。矿石结构一般为非晶形或隐晶形，常含有结晶水，与碳酸盐构成复合物，其结构式通常可以写成：



磷块岩中的磷酸盐物质，是由高度分散的氟磷灰石组成，故常含有各种杂质，其数量和物性因产地不同而异。一般含有倍半氧化物的水合硅酸盐 $(\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （海绿石，其中 R_2O 代表 K_2O 或 Na_2O ， RO 代表 MgO 、 CaO 、 FeO 等， R_2O_3 代表 Al_2O_3 及 Fe_2O_3 ）、碳酸盐（方解石，或白云石 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ），高岭石 $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 及少量铁矿石（褐铁矿： $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、黄铁矿）等。此外亦可能含有长石、石英和少量有机物质。上述杂质对制造磷肥是不利的，其中最有害的是倍半氧化物和氧化镁。因此，在工业上一般都是将磷块岩进行浮选，制得品位高、杂质少的磷精矿用于磷肥生产。

磷块岩因矿床的性质不同又分为两类：层状和结核状，也有层状和结核状同时存在的。层状磷块岩是片状的氟磷酸钙与碳酸钙或硅酸盐共生的磷矿，我国的云南、贵州、四川等地的磷矿和世界著名的摩洛哥磷矿、美国的佛罗里达磷矿均属于这一类。

磷块岩一般比磷灰石容易被酸分解，故有少数的磷块岩矿石经磨成细粉后，可以直接施到酸性较强的土壤中作底肥。

在磷块岩中还有一种变质磷块岩。它原来是磷块岩（也可能是磷灰石）在高温、高压的情况下，磷酸盐物质产生了重结晶，性质发生了变化而形成的一种磷矿。这种磷矿石中的含磷矿物主要为结晶的磷灰石和部分胶磷矿。如我国江苏锦屏、湖北

孝感、安徽宿松的磷矿均属此类。

磷矿不仅由于产地不同性状有差异，就是同一产地，由于开采地区不同，性质也不完全一样。

磷矿的反应活性不同，主要是因为磷灰石结晶的大小不同而引起的。结晶的大小、比表面积同枸溶性之间有密切的关系。磷矿结晶的大小可用电子显微镜以及偏光显微镜测定。世界上几种主要磷矿的性质列于表1-1。

表1-1

世界上几种主要磷矿的性质

国 别 (产地)	结晶大小 (微米)	P_2O_5 的枸溶 率(%)	X射线峰		比表面 积 米 ² /克	格子参数	
						a_0 (Å)	C_0 (Å)
苏 联 (科拉)	0.05~100	10.7	48	55	0.9	9.405	6.908
美 国 (佛罗里达)	0.05~0.5	36.4	31	40	15.7	9.364	6.906
摩洛哥	0.05~0.2	50.2	28	37	22.0	9.364	6.910
摩洛哥	0.1~0.5	35.6	30	38	14.6	9.364	6.906
美 国 (卡佛沙)	0.02~0.1	64.4	23	31	26.4	9.344	6.911
中 国 (云南)	0.1~1	29.2	33	42	12.2	9.374	6.904

二 磷矿资源概况

据报导，截止1978年全世界已探明的磷矿储量为450亿吨 P_2O_5 ，预测储量为1500亿吨 P_2O_5 。主要为海洋沉积磷块岩矿床。磷矿储量最大的是美国，苏联，摩洛哥及中国。