

小磷铵生产技术丛书

# 磷酸磷铵的生产工艺

化学工业部化肥司

编写组

中国磷肥工业协会

成都科技大学出版社

# 前 言

复合肥料是现代化肥工业的发展方向。早在1983年1月,邓小平同志就作出了“肥料,要走复合肥料的道路,质量要好,要把大力发展复合肥料作为方针定下来”的指示。磷铵是一种适合于所有土壤和作物且深受欢迎的高浓度复合肥料,属于优先发展的品种。为了迅速发展我国的磷铵工业,“七五”到“八五”期间,在建设大型磷复肥装置的同时,国务院还决定拨出专款,在全国范围内改、扩建近百套规模为3~6万吨/年的小磷铵生产装置。

由于我国磷铵工业起步较晚,与之配套的技术书籍非常缺乏,为了满足全国小磷铵生产装置建设单位对其专业技术人员、管理人员和各操作工种的培训需要,化工部化肥司组织了南化公司设计院、成都科技大学、四川银山磷肥厂和上海化工研究院等单位的专家、教授和工程技术人员,围绕3万吨/年料浆法磷铵通用设计,编写了包括工艺、设备、仪表、电气、分析、生产管理等专业丛书一套,供培训使用。

本丛书集中了我国建国以来有关磷酸磷铵生产的主要科研成果和生产经验,介绍了国内外磷酸磷铵生产技术的新进展,还用相当的篇幅讲述了指导这些技术的新理论和基础知识。故本书除作生产建设单位培训教材之外,还可供有关科研、教学和经济管理部门的人员参考。

本丛书共分六册。第一册《磷酸磷铵的生产工艺》;第二册《机器与设备》;第三册《仪表及自动化》;第四册《电气》;第五册《磷铵生产分析》;第六册《操作与管理》。其中第一册和第五册由成都科技大学负责编写,第二册、第三册、第四册由南化公司设计院编写,第六册由四川银山磷肥厂编写。丛书由林乐、魏文彦、陈玉如主持编写,姚永发参加全套丛书的审订工作。

由于我们水平所限、时间仓促,书中可能存在错误和不妥之处,恳切希望广大读者批评指正。

编 者

1990年11月

# 目 录

绪论	1
第一章 磷矿及磷矿粉	4
1.1 磷矿石	4
1.1.1 磷灰石	4
1.1.2 磷块岩	7
1.1.3 磷矿质量的评价	8
(一) 磷矿的品位	8
(二) 磷矿中有害杂质含量	9
(三) 磷矿的可选性	12
(四) 磷矿的反应活性, 抗阻缓性及发泡性	12
(五) 磷矿质量的综合评价	14
1.1.4 磷酸、磷铵生产对磷矿质量的基本要求	15
(一) 国外商品磷矿的要求	15
(二) 我国酸法磷肥用矿的要求	16
1.2 磷矿粉的制备	16
1.2.1 磷矿石的粗碎和中碎	16
1.2.2 磷矿的研磨细度	17
1.2.3 磷矿石的干法粉碎	18
1.2.4 磷矿石的湿法粉碎	19
(一) 湿法粉碎流程	21
(二) 湿法粉碎的操作控制	21
(三) 湿法粉碎主要设备的特点	23
1.2.5 湿法粉碎与干法粉碎(风扫磨)的比较	23
第二章 湿法磷酸	25
2.1 湿法磷酸生产的基本原理	25
2.1.1 湿法磷酸生产的化学反应	25
2.1.2 硫酸钙在 $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 与 $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系的相平衡与转化动力学	26
(一) 硫酸钙的结晶形态	26
(二) 硫酸钙在 $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 三元体系的相平衡	26
(三) 硫酸钙在 $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 四元体系的相平衡	27
(四) $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系转化动力学	28
2.1.3 磷矿的酸分解过程及硫酸钙结晶过程	30
(一) 磷矿的酸分解过程	30
(二) 硫酸钙的结晶过程	31

2.1.4 磷酸与磷石膏的过滤分离.....	38
(一) 过滤基本方程式及应用 .....	38
(二) 滤饼厚度与滤饼洗涤情况讨论 .....	41
2.2 湿法磷酸生产的工艺流程.....	41
2.2.1 二水湿法磷酸生产的工艺流程.....	41
2.2.2 湿法磷酸生产的其它流程.....	44
(一) 半水物法制湿法磷酸 .....	44
(二) 再结晶法制湿法磷酸 .....	44
2.3 二水湿法磷酸生产的操作控制.....	46
2.3.1 酸解过程工艺条件的选择.....	46
(一) 液相 $\text{SO}_3$ 浓度 .....	46
(二) 反应温度 .....	47
(三) 液相 $\text{P}_2\text{O}_5$ 浓度 .....	48
(四) 料浆液固比 .....	48
(五) 回浆 .....	49
(六) 搅拌强度 .....	50
(七) 反应时间 .....	50
(八) 矿粉细度 .....	50
2.3.2 过滤过程工艺条件的选择及强化途径.....	51
(一) 适当提高过滤真空度.....	51
(二) 选择适宜的滤饼厚度.....	51
(三) 调节好洗涤分布器的位置 .....	51
(四) 防止壁效应 .....	51
(五) 适当提高洗液温度.....	51
(六) 利用添加剂提高过滤速率 .....	52
(七) 选择合适的滤布.....	52
2.3.3 关于 $\text{P}_2\text{O}_5$ 损失及淤渣.....	52
(一) $\text{P}_2\text{O}_5$ 损失.....	52
(二) 淤渣的产生及处理方法.....	52
2.4 湿法磷酸生产主要工艺技术指标的计算.....	53
2.4.1 石膏值的计算.....	53
2.4.2 三大技术指标的计算.....	54
2.4.3 其它工艺指标的计算.....	55
<b>第三章 湿法磷酸的氨中和</b> .....	<b>60</b>
3.1 磷酸铵体系的性质 .....	60
3.1.1 固体磷酸铵的物化性质.....	60
(一) 磷酸一铵.....	60
(二) 磷酸二铵 .....	61

(三) 磷酸一铵和磷酸二铵的比较 .....	62
3.1.2 $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 三元体系的性质 .....	62
(一) $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 三元体系溶解度图 .....	62
(二) 磷酸氨化溶液的蒸气压 .....	64
(三) 磷酸氨化料浆的中和度 ( $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ 摩尔比) 和pH值之间的关系 .....	64
(四) 湿法磷酸氨化料浆的粘度 .....	66
3.2 湿法磷酸氨化的反应和析出的固相 .....	67
3.3 湿法磷酸氨化过程的物料和热量计算 .....	69
3.3.1 物料计算 .....	69
3.3.2 热量计算 .....	73
3.4 湿法磷酸的氨中和流程 .....	74
3.4.1 槽式中和流程 .....	74
3.4.2 采用快速氨化蒸发器的中和流程 .....	75
3.4.3 管式中和反应器和加压中和反应器 .....	76
3.5 中和过程操作条件的选择 .....	77
3.5.1 中和度 .....	77
(一) 中和度对磷铵产品组成的影响 .....	78
(二) 中和度对氨损失和氟逸出率的影响 .....	78
(三) 中和度对 $\text{P}_2\text{O}_5$ 水溶率和有效率的影响 .....	78
(四) 中和度对料浆粘度的影响 .....	78
3.5.2 料浆温度 .....	79
3.5.3 磷酸浓度 .....	79
3.5.4 停留时间 .....	80
3.5.5 搅拌强度 .....	80
<b>第四章 中和料浆的浓缩</b> .....	<b>81</b>
4.1 利用 $\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系溶解度图分析磷铵料浆浓缩过程 .....	81
4.2 磷铵料浆的蒸发脱水 .....	82
4.2.1 传热的基本方程式 .....	83
4.2.2 溶液沸点和传热温差的损失 .....	85
4.2.3 多效蒸发概述 .....	86
(一) 多效蒸发的优点 .....	86
(二) 多效蒸发效数的限制 .....	87
(三) 多效蒸发加料方式 .....	87
(四) 蒸发器的生产能力和蒸发强度 .....	88
4.2.4 双效蒸发料浆浓缩计算举例 .....	89
4.2.5 影响蒸发器生产强度的因素 .....	92
4.3 中和料浆浓缩过程加热器管壁结垢问题 .....	93
4.3.1 料浆浓缩时加热器管壁结垢少且易于清洗的原因 .....	93

4.3.2 料浆浓缩时减少加热器管壁结垢的措施	94
4.4 中和料浆浓缩的工艺流程	95
4.5 料浆浓缩过程操作条件的选择	96
4.5.1 料浆终点浓度	96
4.5.2 加热蒸汽压力	98
4.5.3 末效真空度	98
<b>第五章 湿法磷酸的浓缩</b>	<b>100</b>
5.1 真空浓缩磷酸的工艺原理	101
5.2 磷酸浓缩的物理化学及含氟气体处理	103
5.2.1 腐蚀	103
5.2.2 固体沉积	103
5.2.3 蒸汽的逸出	104
5.2.4 氟的吸收	105
5.3 生产流程和主要设备	106
5.3.1 生产流程	106
5.3.2 主要设备	108
5.4 工艺指标和操作条件的选择	109
5.5 开停车及注意事项	111
5.5.1 开车步骤	111
5.5.2 停车步骤	111
5.5.3 清洗步骤	112
5.5.4 注意事项	112
<b>第六章 磷铵料浆的造粒和干燥</b>	<b>113</b>
6.1 磷铵料浆造粒和干燥的基本原理	113
6.1.1 磷铵料浆成粒机理	113
6.1.2 粒状磷铵干燥原理	114
(一) 湿气体的性质	114
(二) 湿物料的性质	117
(三) 干燥速率及其影响因素	117
6.1.3 干燥器的物料和热量衡算	118
(一) 物料衡算	118
(二) 热量衡算	119
(三) 气体进出干燥器状态的确定	120
(四) 干燥器的热效率与干燥效率	120
(五) 喷浆造粒干燥过程物热衡算举例	120
6.2 喷浆造粒干燥过程分析	123
6.2.1 喷浆造粒干燥过程的质量与热量交换	123
6.2.2 喷浆造粒干燥过程的稳定性	124

6.2.3	料幕密度与筒体最佳转速	124
6.2.4	干燥机填充系数	125
6.2.5	烟道气在干燥机中的分布	125
6.3	固体磷铵生产流程	125
6.3.1	喷浆造粒干燥流程	125
6.3.2	氨化造粒流程	128
6.3.3	喷雾干燥流程	130
6.4	喷浆造粒干燥操作条件的选择	131
6.4.1	料浆喷雾器工作状况	131
6.4.2	干燥机热风进口温度	132
6.4.3	干燥机出口尾气温度	132
6.4.4	浓缩料浆含水率	132
6.4.5	返料倍数	133
6.4.6	维持干燥机头微负压	133
<b>第七章 硫磷铵及磷石膏制硫酸铵</b>		<b>134</b>
7.1	硫磷铵	134
7.1.1	硫酸铵及硫磷铵肥料	134
7.1.2	硫酸铵及硫磷铵的物理化学性质	134
	(一) 硫酸铵的物理化学性质	134
	(二) 硫磷铵的物理化学性质	134
7.1.3	硫磷铵肥料生产工艺技术	136
	(一) 产品规格和配料图	136
	(二) 工艺流程	136
7.2	磷石膏制硫酸铵	138
7.2.1	石膏法硫酸铵的物理化学基础	139
	(一) 石膏转化反应的化学平衡	139
	(二) 反应的速度问题	140
	(三) 碳酸铵溶液的制备	141
	(四) 碳酸钙结晶	142
	(五) 硫酸钙与硫酸铵生成复盐的问题	142
	(六) 磷石膏含有的杂质对石膏法硫酸铵过程的影响	144
7.2.2	工艺流程及主要工艺指标	145
7.2.3	主要设备	148
	(一) 吸收塔	148
	(二) 转化反应器	148
	(三) 过滤器	148
	(四) 蒸发结晶器	152
7.2.4	磷石膏制硫酸铵的经济问题	153

<b>第八章 磷酸、磷铵生产的三废治理</b> .....	154
8.1 磷酸、磷铵生产中的污染问题.....	154
8.1.1 水质的污染.....	154
8.1.2 大气的污染.....	155
(一) 氟化物.....	155
(二) 氨.....	155
(三) 粉尘.....	155
8.1.3 磷石膏的污染.....	155
8.2 污水及废气的处理和利用.....	156
8.2.1 磷酸、磷铵生产中的污水处理.....	156
(一) 一般的处理方法.....	156
(二) 磷酸系统污水封闭循环工艺.....	156
8.2.2 含氟废气的吸收和利用.....	157
(一) 含氟气体吸收过程的特点.....	157
(二) 含氟废气的吸收.....	158
(三) 含氟废气吸收液的回收利用.....	158
8.2.3 其它废气与粉尘的回收利用.....	160
(一) $\text{NH}_3$ .....	160
(二) 粉尘.....	160
8.3 磷石膏的处理和 利用.....	160
8.3.1 直接排入江河、大海.....	161
8.3.2 堆置存放.....	161
(一) 干法排渣与 堆存.....	161
(二) 湿法排渣与 堆存.....	162
8.3.3 磷石膏在工业上的应用.....	163
(一) 磷石膏制石膏粉与石膏板.....	163
(二) 磷石膏用于生产硫酸铵.....	166
(三) 磷石膏用于制硫酸、水泥.....	166
(四) 磷石膏用作水泥缓凝剂.....	170
8.3.4 磷石膏在农业上的应用.....	171
(一) 磷石膏是一种以硫、钙为主的肥料.....	171
(二) 磷石膏在改良土壤上的作用.....	172
(三) 磷石膏的施用原则.....	172
<b>第九章 磷酸与磷铵的工艺计算</b> .....	174
9.1 国际单位制与单位换算.....	174
9.1.1 国际单位制.....	174
9.1.2 单位换算.....	174
9.1.3 化工中应废除的常用计量单位.....	174



9.1.4 化工过程主要参数及换算	176
9.2 物料衡算与热量衡算的基本方法	177
9.2.1 物料衡算	177
9.2.2 热量衡算	179
9.3 湿法磷酸的物、热衡算	186
9.3.1 二水湿法磷酸的物料衡算	186
9.3.2 湿法磷酸的热量衡算	194
9.4 固体磷铵的物、热衡算	199
9.4.1 固体磷铵的物料衡算	199
9.4.2 固体磷铵的热量衡算	205
9.4.3 小时物料平衡图和热量平衡图	212
9.5 主要设备的工艺计算	213
9.5.1 酸解槽	213
9.5.2 盘式过滤机	216
9.5.3 中和反应器	217
9.5.4 料浆浓缩加热蒸发器	219
9.5.5 喷浆造粒干燥机	220
<b>第十章 复混肥料的生产工艺与操作</b>	<b>222</b>
10.1 生产复混肥料的原料	222
10.2 原料及其混合物的临界相对湿度	222
10.3 肥料及其原料的相合性	223
10.3.1 具有“可配性”的肥料	224
10.3.2 具有“不可配性”的肥料	224
10.3.3 具有“有限可配性”的肥料	224
10.4 生产复混肥料的工艺过程原理	226
10.4.1 造粒机理	227
10.4.2 造粒条件的选择	227
(一) 造粒过程的水分-温度关系	227
(二) 评价造粒过程好坏的指标	229
(三) 造粒机操作点的选择	230
10.4.3 干燥过程	230
(一) 干燥曲线	231
(二) 干燥机中的造粒	232
10.5 复混肥料的性质和成品的质量要求	233
10.5.1 颗粒肥料的特性	233
10.5.2 复混肥料的物理性质	234
(一) 吸湿性	234
(二) 结块	235

10.5.3 几个有用的物性数据.....	236
(一)颗粒粒度分布.....	236
(二)颗粒硬度.....	236
(三)堆密度.....	237
(四)休止角.....	238
(五)临界相对湿度.....	238
(六)结块性.....	238
(七)熔点.....	238
10.5.4 复混肥料的质量要求.....	238
10.6 复混肥料的生产工艺及操作技术.....	239
10.6.1 尿素—磷酸铵—氯化钾系团粒法复混肥料生产工艺及操作技术.....	240
(一)工艺流程及流程叙述.....	240
(二)原料及其要求.....	242
(三)工艺和设备条件的选择.....	242
10.6.2 氯化铵—磷酸—铵—氯化钾的造粒和干燥.....	247
(一)氯化铵—磷酸—铵物料的造粒.....	247
(二)造粒物料的干燥.....	248
10.6.3 料浆法制造复混肥料工艺.....	248
(一)料浆造粒法制尿素—磷酸—铵—氯化钾三元复混肥料.....	249
(二)管式反应器制粒状复混肥料工艺.....	250
10.6.4 肥料的挤压造粒工艺.....	251
10.6.5 掺合肥料.....	252
10.7 复混肥料的工艺计算.....	253
附表1 常用单位换算表.....	257
附表2 磷酸、硫酸及氢氟酸溶液的标准生成热.....	265
附表3 磷酸、硫酸溶液的比热容.....	266
附表4 一些物质的标准生成热和热容.....	268
附表5 磷酸—铵、磷酸二铵等八项国家标准简介.....	269

## 结 论

我国是一个拥有11亿人口的大国，但人均耕地面积不足2亩，仅为世界人均耕地的二分之一；加上耕地逐年减少，人口逐年增加，而随着人民生活水平的提高，粮食消费又不断上升。在这种情况下，为了保证粮食的供给，提高粮食单产是最有效的措施之一。

农业生产是一个能量和物质的转化和循环过程。留在农业内部再循环部分是很小的，大部分随农产品的收获而转移到社会的各个方面。因此必须从外部投入必要的能量和物质作为补偿。在各种能量和物质的投入中，在有机肥和无机肥相结合的前提下，化肥投入的能量和物质约占全部投入的50%，对农业增产所起的作用约占40%。故施用化肥经常是提高粮食单产的关键。

我国土壤含磷元素一般都不能满足农作物需求，这已成为农业增产的一大障碍。据调查，全国21亿亩耕地中，严重缺磷（ $<5\text{ppm}$ ）地约占7亿亩，中等缺磷（ $<10\text{ppm}$ ）地约占11亿亩。目前施化肥的 $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}=1:0.28:0.06$ ，远低于国际平均水平（ $1:0.5:0.4$ ）。造成这种状况的主要原因是我国化肥中磷肥和含磷高的复合肥料所占比例太低。例如磷铵是最受欢迎的高浓度氮磷复肥，在发达国家其产量已占磷肥总产量的70%以上，但在我国还不足3%。发达国家化肥消费总量中约有50%~80%是高浓度肥料和复合肥料，而国产化肥大部分为低浓度单质肥料，平均含纯养分24.5%，只相当于发达国家的一半。因此在今后相当长的一段时间里，为了适应农业增产的需要，磷复肥应是我国化肥发展的重点。

磷酸是生产高浓度磷复肥的重要原料。可以说高浓度磷复肥的生产水平，主要依赖于磷酸工业的发展。磷酸的生产方法分热法和湿法两类，但由于前者能耗高，价格贵，故世界各地的磷酸工业仍以湿法为主。

以硫酸分解磷矿制造磷酸的方法称湿法。湿法磷酸于1870~1872年间在德国首次投产以来，迄今已有100多年的历史。根据硫酸分解磷矿生成不同水合结晶形态的硫酸钙，又可将湿法磷酸的生产分为二水物法、半水物法和无水物法。无水物法虽可制得高浓度磷酸，但反应温度高，设备腐蚀严重，且无水硫酸钙结晶细小，过滤困难，故很难在工业上使用。二水物法具有操作控制容易，对设备材质要求较低和对磷矿适应性强等特点，因此获得了广泛采用。目前二水物法的生产能力约占湿法磷酸总生产能力的90%以上。

二水物法生产的磷酸含 $\text{P}_2\text{O}_5$  28%~32%，通常都将其浓缩到40%~54%后再用于磷铵和重过磷酸钙等的生产。为了减少能量消耗和简化生产过程，人们总希望能直接生产出高浓度的磷酸。70年代以来，美国西方石油公司开发出了新的半水物流程，即OXY-半水物流程，可直接生产出含42% $\text{P}_2\text{O}_5$ 的磷酸。但半水物法也存在磷矿的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 转化率低和介稳态半水物易再结晶引起操作困难等缺点。其后虽然相继出现了半水-二水及二水

半水流程，使半水物法得到改善，但由于它们对磷矿质量及生产技术的要求都比较高而难于普遍推广。

我国的湿法磷酸工业起步较晚，上海化工研究院自1953年开始对磷酸生产进行了大量的研究开发工作，并于60年代中期在南京化学工业公司建成了年产2万吨磷酸的试验工厂。同时还对半水物流程和半水-二水再结晶流程进行了开发。但目前全国主要生产厂仍以二水物流程生产湿法磷酸。

磷酸铵是用氨中和磷酸制得的高浓度氮磷复合肥料，其主要品种为磷酸一铵(MAP，产品有N-12%； $P_2O_5$ -52%和N-11%； $P_2O_5$ -42%两类)和磷酸二铵(DAP，产品有N-18%； $P_2O_5$ -46%和N-16%； $P_2O_5$ -48%两类)。此外还可加工成硫磷铵(APS，N-16%； $P_2O_5$ -20%)、硝磷铵(APN，N-24%； $P_2O_5$ -24%)与尿磷铵(UP，N-28%； $P_2O_5$ -28%)等。

被普遍采用的磷铵生产流程是将含 $P_2O_5$ 大于40%的磷酸用氨预中和后，再转鼓氨化造粒，或使浓磷酸在管式反应器中直接氨化得到磷铵料浆再于转鼓中造粒，最后经干燥而得到产品。这种用浓缩磷酸生产磷铵的方法常被称为“传统法”。

用“传统法”生产磷铵需要大量的优质浓磷酸。而这种磷酸需由优质磷矿或精选磷矿生产的湿法磷酸浓缩得来。世界上的磷矿资源经过几十年的开采，逐渐趋于贫化，高品位磷矿明显减少。因此，中低品位磷矿的应用开发势在必行。苏联两大磷矿之一的卡拉-塔乌磷矿为铁、铝、镁杂质含量较高的中品位矿，不适合用浓缩磷酸的“传统法”生产磷铵。他们在六、七十年代进行了大量的研究开发工作，于1969年建成了第一套料浆浓缩法生产磷铵的工业装置。在此基础上，先后建成了单系列规模为13万吨 $P_2O_5$ /年的五个“料浆法”磷铵厂，总生产能力为118万吨 $P_2O_5$ /年，约占苏联磷铵总产量的三分之一。

我国磷矿储量仅次于苏联、美国和摩洛哥而居世界第四位，但富矿很少，80%是中、低品位矿，其中还有80%是难选的磷块岩(在我国也称胶磷矿)，兼之长期以来对矿山建设重视不够，使我国磷肥工业的发展受到很大影响。

1966年南京化学工业公司磷肥厂采用“传统法”流程建成了我国第一套年产3万吨磷铵的工业装置，但所用磷矿大部分靠国外进口，虽然在“六·五”、“七·五”期间，由化工部直接领导了多种选矿流程的研究开发，为我国磷矿资源的利用积累了许多新经验，但是直到80年代后期才在上海、青浦、徐州和华县分别新建了年产1万吨、3万吨和6万吨“传统法”生产磷铵的工业装置。显然，如果仅依靠“传统法”发展磷铵，不仅不能充分利用我国磷矿资源，而且也远远不能满足农业发展的需要。

为了充分利用我国大量的中、低品位磷矿生产磷铵，四川银山磷肥厂和成都科技大学借鉴国外经验，于1983年开发了“料浆法”生产磷铵工艺，为我国磷复肥工业的发展开辟了一条新路。并在1984年和1987年先后完成了喷雾干燥制粉状磷铵和喷浆造粒制粒状磷铵两种流程的中试，1988年又在银山磷肥厂完成了年产3万吨“料浆法”制磷铵的工业性试验。在此基础上，由南化公司设计院完成了年产3万吨磷铵的通用设计，并在全国推广。

为加速我国磷复肥工业的发展和现代化，在“七·五”期间先后引进了法国RP

的单槽单浆二水物法磷酸生产技术（江西贵溪），比利时的PRAYON第四代多槽多浆带低位闪蒸冷却的二水物法磷酸技术（云南氮肥厂），英国NORSK-HYDRO半水-二水再结晶法磷酸技术（云南红河州）、美国OXY-半水物法磷酸技术（广东湛江）等多种湿法磷酸生产技术。在磷铵生产方面，主要是引进了美国DAVY-MCKEE公司的管式反应、转鼓氨化造粒制磷酸一铵、二铵和NPK三元复肥的技术（南京、大连、云南）。

按照我国发展工业采取的大、中、小并举，引进与国产相结合，并以国产化为主的原则，在“七·五”和“八·五”期间正在建设或经国家批准拟建的引进磷复肥项目共18个，年总生产能力为216万吨 $P_2O_5$ 。这批工厂的建成，无疑将会大大提高我国磷肥的生产水平。但这些引进装置需要花费大量外汇，而且一般对磷矿质量要求较高，因而不可能在我国大量发展。因此我们还必须利用原有化肥工业基础，根据我国磷矿资源的特点，依靠国内技术，建设自己的磷铵厂。由于“料浆法”制磷铵具有对磷矿适应性强、立足国内技术、投资省、建设期短等优点，全国小磷铵的建设仍以“料浆法”为主。在已经建成的19套年产1~3万吨“料浆法”磷铵装置的基础上，近期还将建成年产6万吨“料浆法”磷铵装置3套，年产3万吨“料浆法”磷铵装置86套。无可争辩的事实表明，“料浆法”制磷铵技术的开发成功，适应了我国磷矿资源的特点，找到了发展我国磷复肥的新途径。

# 第一章 磷矿及磷矿粉

## 1.1 磷 矿 石

生产磷肥以天然磷酸盐矿物为原料。在工业上把具有工业开采价值的磷酸盐矿床通称为磷矿。天然磷矿石主要是磷灰石和磷块岩，它们的主要化学成分都是氟磷酸钙，其化学式通常写作 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 。实际上，氟磷酸钙是三个分子的正磷酸钙和一个分子的氟化钙生成的复盐，其分子式应为 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ，也可写成 $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$ ， $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 为常用的简写形式。

早在18世纪末就已发现磷矿并开始研究。随着农业的发展，磷矿开采和富集技术的不断进步，磷矿石的产量有了很大提高。据近几年统计，以含 $\text{P}_2\text{O}_5 > 30\%$ 的商品磷矿计，世界磷矿石的年总产量已达1.26~1.35亿吨。我国的磷矿经过解放后40年的建设已经取得了很大成绩，建成了一批大中型矿山，磷矿石产量已从1952年的3.8万吨提高到1988年的1822万吨。仅次于美国、摩洛哥和苏联而居世界第四位。表1-1与表1-2分别列出了近年国外主要商品磷矿及我国主要磷矿的化学组成。

除了磷灰石与磷块岩两类磷矿石，还有一种量小的岛屿磷矿，它是珊瑚石灰岩因鸟粪沉积物渗出的磷酸盐溶液的长期作用逐渐堆集而成的。世界上的岛屿磷矿多产于太平洋、印度洋和加勒比海等岛屿，最著名的是太平洋中的瑙鲁，大洋岛、马加蒂加；印度洋中的圣诞岛；加勒比海中的库拉萨俄岛。这些岛屿磷矿品位都比较高，通常 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量达到38%~40%。

### 1.1.1 磷灰石

磷灰石矿一般由熔融的岩浆冷却结晶而成，属火成岩中的矿物，其中的磷呈磷灰石结晶形式。磷灰石的主要存在形式是钙氟磷灰石，其化学式为 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 。纯的钙氟磷灰石含42.26%的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、55.65%的CaO与3.77%的F。但由于同晶取代作用与伴生杂质的影响，天然磷灰石往往都比纯氟磷灰石品位低，其 $\text{P}_2\text{O}_5$ 最高含量为40.70%，F为2.8%~3.4%。

同晶取代是指氟磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 晶格的一些独立离子被某些结晶化学半径相近的其它离子所取代。如 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 中的阳离子 $\text{Ca}^{2+}$ ，可部分被其它阳离子 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$ 等取代。阴离子 $\text{F}^-$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 的一部分可为 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{SiO}_4^{4-}$ 等离子取代，表1-3列出了磷灰石晶格中的部分离子取代者的结晶化学半径。

在同晶取代的情况下，磷灰石矿物可以用 $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{PO}_4)_6$ 通式表示，式中R代表 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 等离子。在多数情况下，天然磷灰石中以氟磷灰石最多，其次为羟基磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ ，氯磷灰石则很少。和氟磷灰石伴生的主要杂质矿物有霞

表1-1 美国外主要商品磷矿的化学组成(%)

矿种	BPL	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	F	Cl	CO <sub>2</sub>	有机C	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
美国佛罗里达州															
1. 酸级砾石矿	77.57	35.50	48.80	0.04	0.90	07.0	6.40	2.40	4.00	0.01	1.70	0.30	0.07	0.09	1.80
2. 炉级砾石矿	66.64	30.50	46.00	0.40	1.50	1.90	8.70	2.60	3.70	0.01	4.00	0.50	0.10	0.10	2.00
3. 酸级硬矿	77.13	35.30	50.20	0.03	1.20	0.90	4.30	0.10	3.80	0.05	4.80	0.30	0.40	0.30	2.00
美国田纳西州															
1. 酸级褐色矿	75.16	34.40	43.20	0.02	1.20	2.50	5.00	0.70	3.80	0.01	2.00	0.20	0.20	0.30	1.40
2. 炉级褐色矿	46.32	21.20	20.10	0.60	10.00	6.20	25.00	0.40	2.20	/	1.20	0.30	0.30	0.40	2.50
3. 西部磷矿	70.38	32.20	46.00	0.20	1.00	0.8	7.50	1.70	3.40	0.02	2.10	1.80	0.50	0.40	2.50
摩洛哥	76.89	35.10	53.00	0.20	0.50	0.10	0.80	1.40	4.20	0.001	4.10	0.20	1.20	0.20	1.40
撒哈拉矿	74.97	34.31	50.42	0.11	0.59	0.31	6.54	0.58	3.88	0.04	2.17	/	0.26	0.17	0.36
撒哈拉矿	79.97	36.60	51.90	0.06	0.35	0.14	4.52	0.44	3.93	0.04	1.83	/	0.24	0.14	0.44
突尼斯矿	60.31	27.60	45.90	0.50	1.40	0.70	7.80	2.90	3.50	0.001	6.00	0.90	1.30	0.40	2.10
瑙鲁矿	85.00	38.90	54.50	/	<0.30>	/	0.20	/	2.70	0.01	2.00	/	0.50	/	2.80
大洋岛矿	88.03	40.30	54.10	/	<0.20>	/	0.40	/	3.10	0.01	1.10	/	0.50	/	1.10
阿尔及利亚矿	65.77	30.10	50.10	0.90	0.20	0.35	2.13	2.40	2.65	/	6.70	/	1.53	0.080	/
塞内加尔矿	79.53	36.40	52.60	0.10	0.80	1.50	2.44	0.39	4.20	/	/	/	/	0.30	/
埃及矿	64.35	29.45	47.60	0.40	1.60	0.36	6.70	1.85	3.45	/	6.50	/	0.39	0.04	/
以色列矿	68.17	31.20	55.10	0.20	0.30	0.20	1.50	2.50	3.60	/	4.75	/	0.80	0.80	/
约旦矿	70.14	32.10	52.20	0.31	0.00	0.34	2.95	0.80	4.00	/	6.70	/	0.022	0.025	/
越南矿	75.71	34.65	45.70	0.33	2.37	1.75	3.60	/	2.98	/	6.25	/	/	/	/
科拉矿	85.22	39.00	52.30	0.35	1.27	0.62	1.42	0.15	3.00	/	0.23	/	0.33	0.10	/
卡拉塔乌矿	62.27	26.50	42.00	2.50	0.80	1.80	14.00	/	2.90	/	5.30	/	/	/	/

表1-2 我国主要磷块岩矿物的化学组成

矿名	产地	矿种	化 学 组 成							
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
锦屏	江苏	原矿	20.27	43.96	3.87	18.03	7.80	1.35	1.21	1.76
		精矿	34.25	52.78	1.90	8.21	0.28	0.30	0.06	/
黄麦岭	湖北	原矿	11.17	20.18	3.98	8.56	37.40	4.11	4.97	0.85
		精矿	36.96	47.61	1.92	3.33	3.60	0.34	0.61	/
昆阳	云南	原矿	20.63	33.48	3.73	7.36	24.90	1.16	3.85	1.71
		精矿	33.46	47.36	1.53	4.56	6.36	0.58	1.16	/
海口	云南	原矿	22.11	34.57	2.93	6.43	25.56	1.60	2.24	2.02
		精矿	32.79	45.72	1.26	3.60	9.38	0.87	0.64	/
开阳	贵州	原矿	30.93	44.76	2.45	5.30	8.43	1.32	1.07	3.01
瓮福大塘	贵州	原矿	22.02	42.13	8.82	17.16	4.44	0.50	0.57	2.94
		精矿	37.45	53.32	1.58	0.89	2.71	0.43	0.40	3.54
王家集	湖北	原矿	15.02	27.67	4.77	11.04	33.25	<3.21>	<3.21>	1.57
		精矿	31.32	43.80	2.41	4.50	12.29	0.76	0.58	/
何家岩	陕西	原矿	20.61	42.77	6.41	20.49	2.04	0.65	0.98	1.85
		精矿	31.48	48.80	1.76	9.49	1.06	0.40	0.73	2.83
石门	湖南	原矿	15.04	33.61	9.15	20.71	16.24	0.60	0.90	1.34
		精矿	31.70	47.35	1.92	8.65	8.89	0.53	0.40	/
清平	四川	原矿	25.92	34.50	1.67	3.82	6.15	6.24	4.37	1.96
		精矿	33.83	45.16	0.59	1.86	4.00	2.38	3.14	/
宜昌	湖北	原矿	19.25	39.96	10.85	22.83	3.54	<1.63>		0.56
		精矿	30.87	45.56	4.02	8.06	4.82	<2.26>		/
金河	四川	原矿	26.45	40.16	2.58	6.89	8.25	2.23	3.52	2.42

表1-3 取代磷灰石晶格中一些离子的结晶化学半径(Å)

阳离子	离子半径	阴离子	离子半径
Ca <sup>2+</sup>	1.06	F	1.33
Sr <sup>2+</sup>	1.27	OH <sup>-</sup>	1.40
La <sup>3+</sup>	1.22	O <sup>2-</sup>	1.32
Ce <sup>3+</sup>	1.18	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.25
Pr <sup>3+</sup>	1.16	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.20
Na <sup>+</sup>	0.98	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	3.07



石  $(\text{Na}, \text{K}) \text{AlSiO}_4 \cdot n\text{SiO}_2$ , 辉石 - 霓石  $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$ , 钛磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeTiO}_3 \cdot \text{TiO}_2$ , 钛铁矿  $\text{FeTiO}_3$ , 榭石  $\text{CaTiSiO}_5$ , 长石等。

矿石中的氟磷灰石通常以半透明不规则结晶形态存在, 根据所含杂质或共生矿物的不同, 可呈灰白色、灰绿色或紫色等, 以灰绿色较为普遍。

磷灰石属六角晶系, 其结构呈六方双锥晶型结晶, 晶形常呈六方柱形或六棱锥状, 但多数是不太规则的结晶颗粒, 结构坚固致密, 不含结晶水。一般磷灰石的密度为  $3.18 \sim 3.41$ , 莫氏硬度为  $4.5 \sim 5$ 。氟磷灰石的结晶能约为  $22.19 \text{ MJ/mol}$ , 比表面结晶能为  $152 \mu\text{J/cm}^2$ , 熔点为  $1660^\circ\text{C}$  (氟磷灰石熔点为  $1530^\circ\text{C}$ )。氟磷灰石的比热容为  $0.832 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ , 标准生成热为  $6829.0 \text{ KJ/mol}$ 。

磷灰石在水中或2%柠檬酸溶液中都不溶解, 在它的饱和溶液内用一般的分析方法也检验不出  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{HPO}_4^{2-}$  离子, 它只能为强酸如硫酸、盐酸、硝酸和磷酸所分解, 若不经加工处理, 就不易被植物吸收。但是一些含有碳酸盐的磷灰石、结晶磷灰石或条带的磷灰石小颗粒, 在3%的盐酸中, 于室温下, 经一小时的分解作用, 可使稀盐酸呈饱和溶液。

目前, 世界上最大的磷灰石矿床是在苏联科拉半岛的希宾磷矿(一般称科拉磷矿)。我国磷灰石矿床贮量较大的在东北、华北及西北。虽然某些磷灰石矿床的品位很低 ( $\text{P}_2\text{O}_5 3\% \sim 5\%$ ) 但是由于颗粒粗大, 很易富集, 可选性好, 当外地磷矿运距很远、成本很高时, 开发当地的低品位磷灰石仍具有一定的工业价值。

### 1.1.2 磷块岩

磷块岩(或称纤维核磷灰石), 是几百万年甚至数亿年前含磷物质的最小颗粒在海底或湖底沉积而成的, 属于水成岩。这种成矿理论称为洋流成矿理论。也可以说分散态的磷灰石是形成磷块岩的原始物质。磷块岩一般呈细小的结晶体或隐晶质状态, 颜色有灰白色、浅绿色、黄褐色或灰黑色等。磷块岩常含有结晶水, 且多与含磷酸盐的矿物共生, 其分子式通常可写为  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{RCO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (式中R为Mg或Ca等)。除磷酸盐外, 它尚含硅石(石英)、海绿石、高岭土、褐铁矿和长石等杂质矿物, 以及有机物质和微量的稀有元素等。

磷块岩在我国也叫胶磷矿, 它是一种多物相矿物。磷块岩的特征是细晶结构、高分散性和颗粒的多孔性。它一般由氟磷酸钙、羟基磷酸钙、氟磷酸钙和羟基磷灰石的类质同晶混合物及碳磷灰石构成, 其主要成分仍然是氟磷酸钙。外观多为鲕粒状的无定形聚集体。各种磷块岩所含磷酸盐物质的显微结构也显著不同。有接近无定形的凝聚态磷酸盐, 也有明显的结晶型磷酸盐。除此以外, 还有大量中间状态的基团。由于呈非晶质的胶体结构, 故选矿一般较困难。磷块岩的密度一般为  $2.8 \sim 3.0$ , 莫氏硬度  $2 \sim 4$ 。有一些学者认为, 磷块岩中的磷酸盐物质, 除氟磷灰石以外, 可能是矿物细晶磷灰石和氟钠磷灰石。磷块岩按照形状, 可分为层状磷块岩和结核磷块岩, 也有层状和结核状同时存在的矿床。

层状磷块岩是一种厚度不一的致密状矿物, 分布于微磷酸盐化了的、多半是磷酸盐和含硅的沉积岩中, 系片状的氟磷酸钙与磷酸钙或硅酸盐共生的磷矿, 呈暗灰色和黑