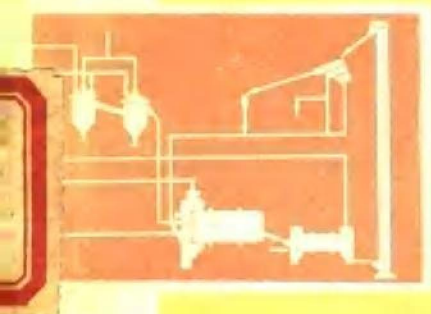


# 萃取磷酸 和磷酸铵的生产

南京化学工业公司磷肥厂 编写



燃料化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书介绍了萃取磷酸和磷酸铵类肥料的性能、用途及原料，并对单槽空气冷却二水法生产萃取磷酸和中和-喷浆造粒法生产磷酸铵类肥料的原理、工艺流程、主要设备结构、操作管理、设备防腐、分析检验、安全技术及综合利用等作了较详细的叙述，同时也对其它生产方法做了扼要的介绍。

本书可供从事磷酸和磷酸铵类肥料生产的工人学习提高之用，也可供技术人员参考。

本书由南京化学工业公司磷肥厂集体讨论，美国泉同志执笔。

### 萃 取 磷 酸 和 磷 酸 铵 的 生 产

南京化学工业公司磷肥厂 编写

\*

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张9<sup>3</sup>/<sub>4</sub>

字数213千字 印数1—7,700

1974年11月第1版 1974年11月第1次印刷

书号15063·2082(化-165) 定价0.78元

# 目 录

## 概 述

- 一、萃取磷酸、磷酸铵类肥料工业简史 ..... 1
- 二、我国萃取磷酸、磷酸铵类肥料工业发展概况 ..... 2
- 三、国外萃取磷酸、磷酸铵类肥料工业技术发展动态 ..... 2

## 第一篇 单槽二水法生产萃取磷酸

第一章 磷酸概述 .....	11
第一节 磷酸的制法、性质与用途 .....	11
一、磷酸工业生产方法 .....	11
二、磷酸工业产品的规格 .....	15
三、磷酸的组成 .....	19
四、磷酸的性质与用途 .....	20
第二节 二水法生产萃取磷酸流程及设备的发展 .....	23
一、流程的变化 .....	24
二、设备的变化 .....	28
三、单槽空气冷却二水法的概略流程 .....	31
第二章 单槽空气冷却二水法生产萃取磷酸 .....	32
第一节 原料 .....	32
一、对原料磷矿粉和硫酸的要求 .....	32
二、磷矿 .....	33
三、磷矿粉的制备 .....	37
第二节 单槽空气冷却二水法生产萃取磷酸的加料萃取过程及 主要设备 .....	38
一、加料萃取过程的原理 .....	38

31684

二、加料萃取过程的流程及主要设备 .....	60
三、加料萃取过程的操作管理 .....	67
四、加料萃取过程的控制分析 .....	75
第三节 单槽空气冷却二水法生产萃取磷酸的过滤过程及主要 设备 .....	89
一、过滤过程的原理及其重要性 .....	89
二、过滤介质的选择与处理 .....	90
三、影响过滤过程的因素 .....	92
四、过滤过程的流程及主要设备 .....	93
五、过滤过程的操作管理 .....	106
第三章 二水法萃取磷酸生产中的综合利用 .....	114
第一节 萃取磷酸中铀、氟及其它元素的提取 .....	114
第二节 萃取磷酸中的副产磷石膏的利用 .....	115
第三节 萃取磷酸的浓缩 .....	117
第四章 二水法生产萃取磷酸的设备防腐 .....	119
第一节 腐蚀环境和腐蚀现象 .....	119
第二节 材料选择 .....	122
第五章 单槽空气冷却二水法生产萃取磷酸的安 全技术 .....	127
第一节 萃取磷酸生产中可能发生的事故 .....	127
第二节 生产中有毒物质的毒害作用及允许含量 .....	128
一、硫酸 .....	128
二、含氟气体 .....	128
三、磷矿粉 .....	128
四、萃取料浆及磷酸溶液 .....	128
第三节 生产安全操作要点 .....	129
一、一般性安全技术要求 .....	129
二、加料萃取过程注意事项 .....	129
三、过滤过程注意事项 .....	130

## 第二篇 中和—喷浆造粒法制粒状磷酸铵类肥料

第一章 磷酸铵概述 .....	131
第一节 磷酸铵的性质 .....	131
一、磷酸铵的组成 .....	131
二、磷酸铵的性质 .....	132
第二节 磷酸铵类肥料的制法及品种/规格 .....	136
一、磷酸铵类肥料工业生产方法 .....	136
二、磷酸铵类肥料品种表示方法 .....	138
三、磷酸铵类肥料工业产品的规格 .....	139
第二章 中和—造粒法制粒状磷酸铵类肥料的流程及 设备 .....	141
第一节 制造磷酸铵的几种流程和设备 .....	141
一、中和—双轴造粒流程及主要设备 .....	141
二、中和—喷浆造粒流程 .....	145
三、转鼓氨化流程及主要设备 .....	148
第二节 中和—喷浆造粒法制粒状磷酸铵类肥料的原料 .....	152
第三节 萃取磷酸和氨的中和过程 .....	153
一、中和过程的反应原理及中和料浆的性质 .....	153
二、中和过程工艺流程及主要设备 .....	159
三、中和过程的操作管理 .....	161
四、中和过程的控制分析 .....	169
第四节 喷浆造粒干燥过程 .....	178
一、喷浆造粒干燥过程原理 .....	178
二、喷浆造粒干燥过程中物料相对平衡 .....	182
三、喷浆造粒干燥过程的工艺流程及主要设备 .....	183
四、喷浆造粒干燥过程的操作管理 .....	188
五、喷浆造粒干燥过程的控制分析 .....	195
六、喷浆造粒干燥过程的热源 .....	196
七、喷浆造粒干燥过程的筛分与包膜或冷却 .....	197

第五节	粒状磷酸铵肥料制造过程中尾气的回收	198
一、	尾气回收的原理	199
二、	尾气回收的流程及主要设备	200
三、	尾气回收的操作管理	203
第三章	粒状磷酸铵类肥料的包装和使用	207
第一节	概述	207
第二节	主要设备	207
一、	链板机	207
二、	缝包机	209
第三节	包装粒状磷酸铵类肥料的操作管理	211
一、	正常情况下的操作管理	211
二、	不正常情况及处理	212
第四节	粒状磷酸铵类肥料使用说明	212
第五节	磷酸铵类肥料的肥效	214
第四章	中和一喷浆造粒法制粒状磷酸铵类肥料的安全技术	217
第一节	生产中可能发生的事故	217
第二节	生产中有毒物质的毒害作用及允许含量	218
第三节	生产安全操作要点	219
<b>第三篇 磷酸、磷酸铵类肥料生产分析检验</b>		
第一章	磷矿全分析	223
一、	取样方法	223
二、	水份的测定	223
三、	灼烧失量的测定	224
四、	酸不溶物的测定	224
五、	二氧化硅的测定	226
六、	五氧化二磷的测定	227
七、	氧化钙的测定	232
八、	氧化镁的测定	235

九、氧化锰的测定 .....	240
十、三氧化二铁的测定 .....	244
十一、三氧化二铝的测定 .....	250
十二、氟的测定 .....	253
十三、二氧化碳的测定 .....	257
第二章 磷酸全分析 .....	262
一、五氧化二磷的测定 .....	262
二、三氧化硫的测定 .....	263
三、氧化钙的测定 .....	265
四、氧化镁的测定 .....	265
五、氧化锰的测定 .....	266
六、三氧化二铁的测定—重铬酸钾容量法 .....	266
七、三氧化二铁与三氧化二铝的连续测定 .....	266
八、氟的测定 .....	267
第三章 磷石膏的全分析 .....	268
一、游离水的测定 .....	268
二、结晶水的测定 .....	269
三、水溶性五氧化二磷(游离磷酸)的测定 .....	269
四、非水溶性五氧化二磷的测定 .....	270
五、三氧化硫的测定 .....	270
六、氧化钙的测定 .....	271
七、三氧化二铁的测定——重铬酸钾容量法 .....	271
八、三氧化二铁与三氧化二铝的连续测定 .....	272
九、氟的测定 .....	272
第四章 磷酸铵类肥料全分析 .....	274
一、有效五氧化二磷的测定 .....	274
二、水溶性五氧化二磷的测定 .....	275
三、枸溶性五氧化二磷的测定 .....	276
四、总五氧化二磷的测定 .....	276

五、氮的测定 .....	276
六、水份的测定—碘-吡啶法 .....	279
七、三氧化硫的测定 .....	283
八、氧化钙的测定 .....	284
九、氧化镁的测定 .....	284
十、三氧化二铁的测定 .....	284
十一、三氧化二铁与三氧化二铝的连续测定 .....	284
十二、氟的测定 .....	284
<b>第五章 磷酸、磷酸铵类肥料生产的控制分析 .....</b>	<b>285</b>
一、磷矿粉细度的测定——湿筛法 .....	285
二、洗涤率的测定 .....	285
三、萃取率的测定 .....	290
四、水份的测定 .....	290
<b>附录一 二水法生产萃取磷酸的计算 .....</b>	<b>291</b>
一 分解率的计算 .....	291
二 硫酸用量计算 .....	291
三 转化率的计算 .....	292
四 洗涤效率的计算 .....	293
五 磷石膏值的计算 .....	293
六 回收率（五氧化二磷得率） .....	294
七 成品磷酸浓度的计算 .....	294
八 成品磷酸产量的计算 .....	295
九 洗涤水用量计算 .....	295
十 冲淡磷酸的加入量及其浓度计算 .....	296
十一 生成萃取料浆容积计算 .....	297
十二 回浆量的计算 .....	297
十三 萃取时间及单位时间物料加入量计算 .....	299
<b>附录二 二水物萃取磷酸生产估算图 .....</b>	<b>300</b>
<b>附录三 <math>\text{NH}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}</math>三元体系性质图 .....</b>	<b>303</b>



# 概 述

## 一、萃取磷酸、磷酸铵类肥料工业简史

1845年法国和英国用硫酸分解骨粉制成了磷酸，加工方法极其简单，但由于原料和技术水平所限，当时磷酸生产未能工业化。1856年德国提出以天然磷矿为原料制造磷酸，于是天然磷矿就取代了其它含磷资源，使磷酸生产逐渐工业化。至1872年萃取磷酸和磷酸浓缩在生产技术上还存在许多问题，直到1930年左右在美国萃取磷酸工业生产趋于比较完备，同时电热法磷酸也随着电力工业的发展而出现。第二次世界大战后，电热法磷酸发展迅速，萃取磷酸浓缩设备的技术关键已经突破；萃取磷酸回收稀有元素铀的生产技术也得到了解决，扩大了萃取磷酸生产的综合利用。这些都大大加快了萃取磷酸工业的发展。

二十世纪二十年代由于合成氨工业的兴起，出现了用氨和磷酸制造的磷酸铵类肥料，1920年美国氰氨公司就用原始古老方法生产磷酸一铵类肥料，稍后在德国生产由磷酸二铵、钾盐与熔融的硝铵混合制成肥料，直至1950年国外研究者指出了制取磷酸二铵的适宜工艺技术条件后，磷酸铵类肥料才较快地发展起来。而大规模地生产是从六十年代初期才开始的。目前国外单系统的最大生产规模达到了年产26万吨。

磷酸生产已有百余年历史，磷酸铵类肥料的生产才有五十余年的历史。目前，世界磷酸、磷酸铵类肥料品种、产量、

技术水平都在不断发展，因此磷酸、磷酸铵类肥料工业是既古老而又年轻的工业，它一直处于不断发展，不断革新之中。

## 二、我国萃取磷酸、磷酸铵类肥料工业发展概况

我国在解放以前，除台湾省有一个生产过磷酸钙的小厂外，其他地区基本上没有磷肥工厂，农民也没使用过化学磷肥。解放以后，在以毛主席为首的党中央正确领导下，由于广大工人、干部和科技人员的努力，我国磷肥工业才从无到有地成长壮大起来。在第一个五年计划初期，就建立了磷肥专业研究和设计部门，开始开发了不少磷矿，建设了不少不同规模的磷肥生产工厂。在产量上逐年有很大增长，磷肥品种不断增多。目前，大、中、小规模不等的磷酸和磷肥生产厂已遍及我国各省市，磷酸铵类高效复合肥料也象雨后春笋般的发展起来。但是，我国是一个发展中的国家，“我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国”。

## 三、国外萃取磷酸、磷酸铵类肥料工业技术发展动态

### (一) 国外萃取磷酸工业技术发展动态

高效复合肥料生产的基础是萃取磷酸，萃取磷酸是制备重过磷酸钙、磷铵、多磷酸铵、液体复合肥料、磷尿、磷酸钾、磷酸镁等肥料的中间物质。其发展标志着上述高品位磷肥、复合肥料和原子能、军工的发展。

近年来萃取磷酸技术的发展，表现在二个方面：

1. 单系统和单机的生产规模迅速扩大 在六十年代初期，萃取磷酸单个系统的最大日产量仅为250吨( $P_2O_5$ )。1966年以后，随着大型过滤机的出现，单系统的磷酸日产量已增至1000吨( $P_2O_5$ )。进入七十年代以来，随着过滤机规模的进

一步扩大，据称已可达1200~1500吨/日 ( $P_2O_5$ )。倾复盘式过滤机的最大过滤面积已达到160米<sup>2</sup>。

2. 生产流程的改进 至目前萃取磷酸的生产流程，按副产硫酸钙水合物形态的不同，已有五种：即二水法、半水法、半水一二水法、二水一半水法和无水法。在二水一半水法和半水一二水法中又有一次过滤和二次过滤的区别。

二水法仍是目前采用最广泛的一种生产流程，在此法生产流程中，主要设备萃取槽和过滤机的结构，又各有一些特点，但性能和效果差别不大，近年来新发展的凯洛格-洛普克循环流程（图1）和美国施磺生公司的等温反应流程（图2），具有设备小，结构紧凑，材料容易解决，公害问题小和动力消耗少等优点。

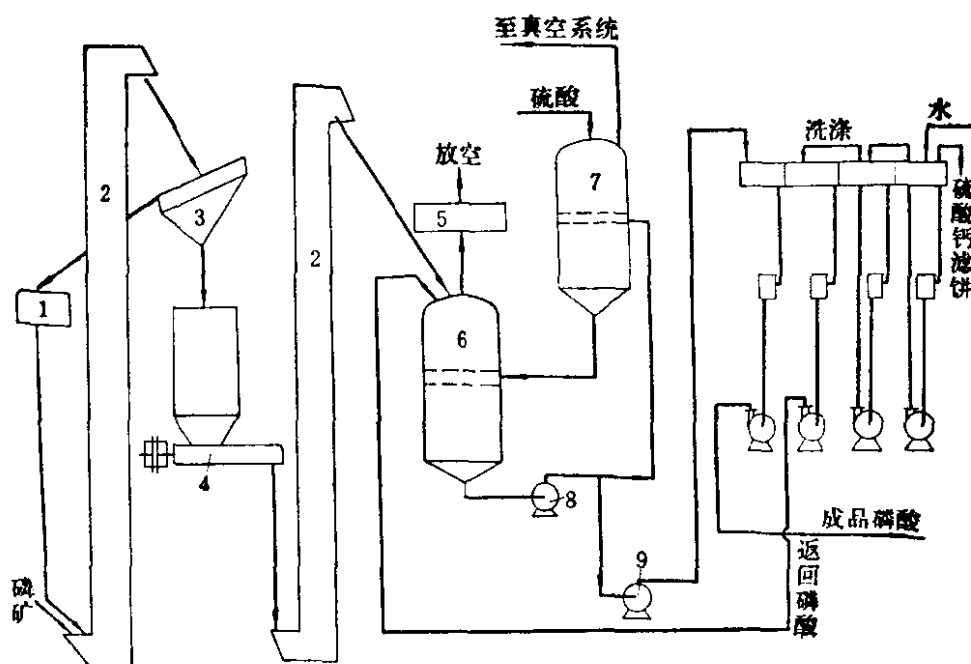


图1 凯洛格-洛普克循环流程图

1—磨；2—提升机；3—筛子；4—喂料器；5—洗涤器；  
6—溶解槽；7—蒸发槽；8—循环泵；9—过滤料浆泵

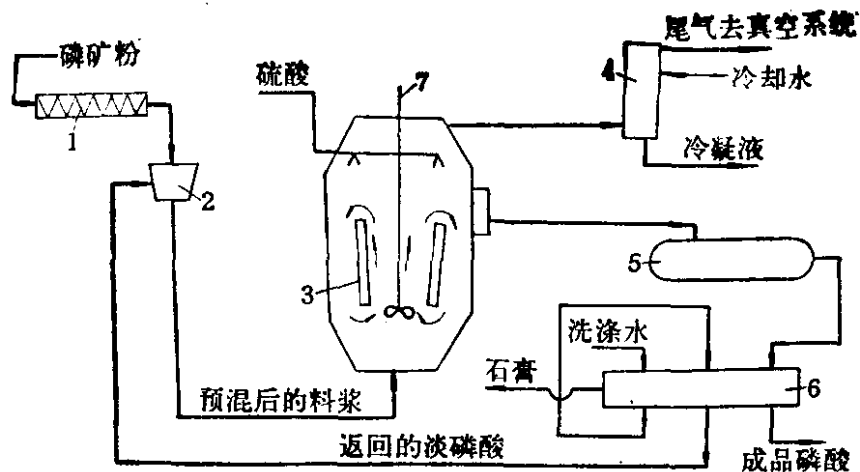


图 2 等温反应器流程图

1—螺旋加料器；2—预混器；3—导流管；4—冷凝器；5—过滤料浆贮槽；6—盘式过滤器；7—螺旋桨式搅拌器

半水二水法实际上是二水法的改进，这个方法在日本使用较多，特点是使硫酸钙先形成半水物结晶，随即水化成二水物，其优点是 $P_2O_5$ 回收率高，石膏的质量比较好，适用于作一些高级的建筑材料。但是这个方法的磷酸浓度仅为30~33% ( $P_2O_5$ )，与一般二水法差不多。现在新的半水二水法是将半水硫酸钙先行过滤，获得浓度高的磷酸，然后再使其水化为二水物，磷酸浓度达42~45% ( $P_2O_5$ )，当然它在流程和设备方面比较起来就要复杂些。

属半水二水法生产重点流程有日本：新NKK (Nippon Kokan Kabushiki Kaisha) 流程 (如图3所示) 和荷兰阿伯曲斯流程 (图4所示)。

二水法和半水二水法的最终副产石膏是二水物，在国外多数情况下是废弃的，只有一部分用于建筑材料和改良土壤，磷石膏的废弃已造成公害。多年来，特别是近年来利用磷石膏生产硫酸和水泥已有许多研究和实践。但是利用磷石膏二水物进行这种生产，首先要脱水，将消耗不少燃料。从

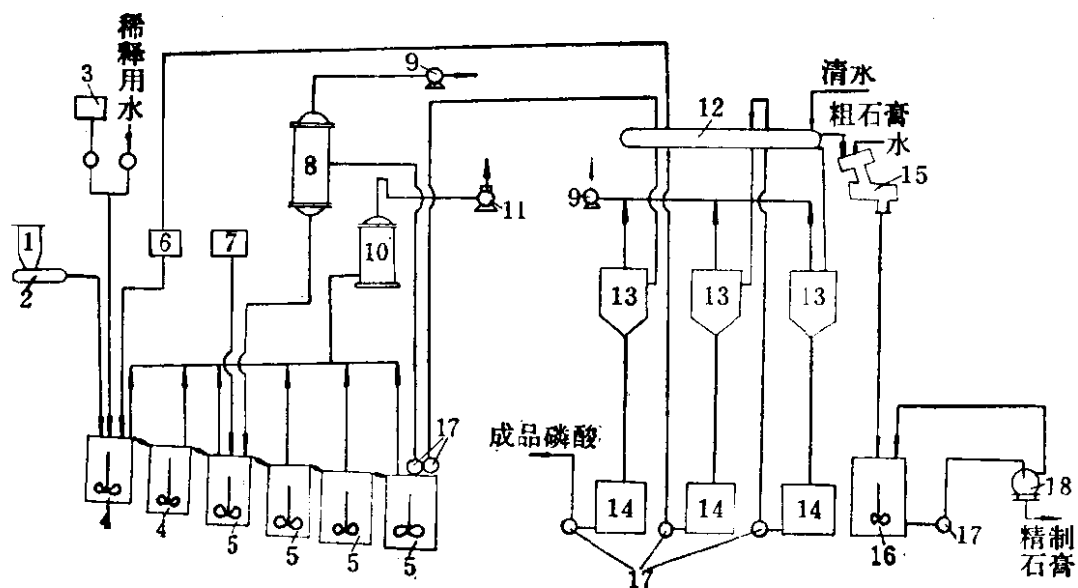


图 3 新NKK流程

1—磷矿粉料斗；2—连续加料器；3—浓磷酸储槽；4—分解槽；5—水化槽；6—稀磷酸储槽；7—晶种；8—真空冷却器；9—真空泵；10—水洗塔；11—排风机；12—盘式过滤器；13—真空接受器；14—水封槽；15—再浆机；16—石膏洗涤装置；17—泵；18—离心分离机

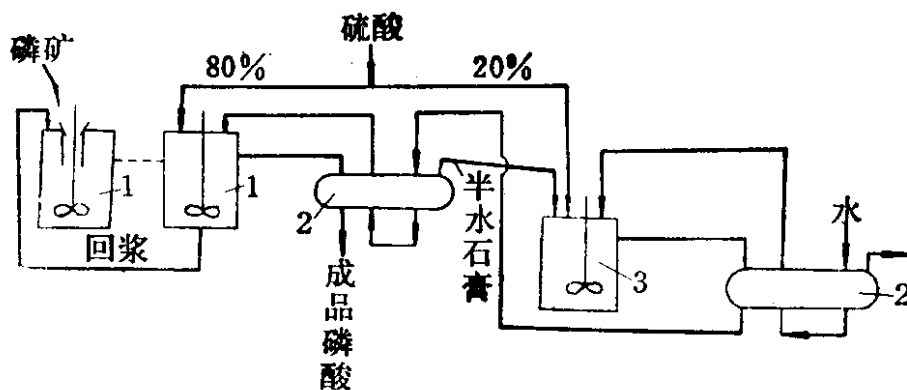


图 4 阿伯曲斯流程图

1,1—磷矿溶解反应槽；2,2—分别为半水物过滤器和二水物过滤器；3—再结晶反应槽

这个问题考虑出发，在萃取磷酸的生产流程中增加了二水半水法。这个方法得到的磷酸浓度虽然只有32~35% ( $P_2O_5$ )，但是副产半水物石膏，它给磷石膏的合理利用创造了较好的条件。如日本CGC流程即属于二水半水法流程（图5）。

半水法和无水法，国外虽进行了长期的研究，有许多成就，但目前仍处于研究和小规模试生产阶段。

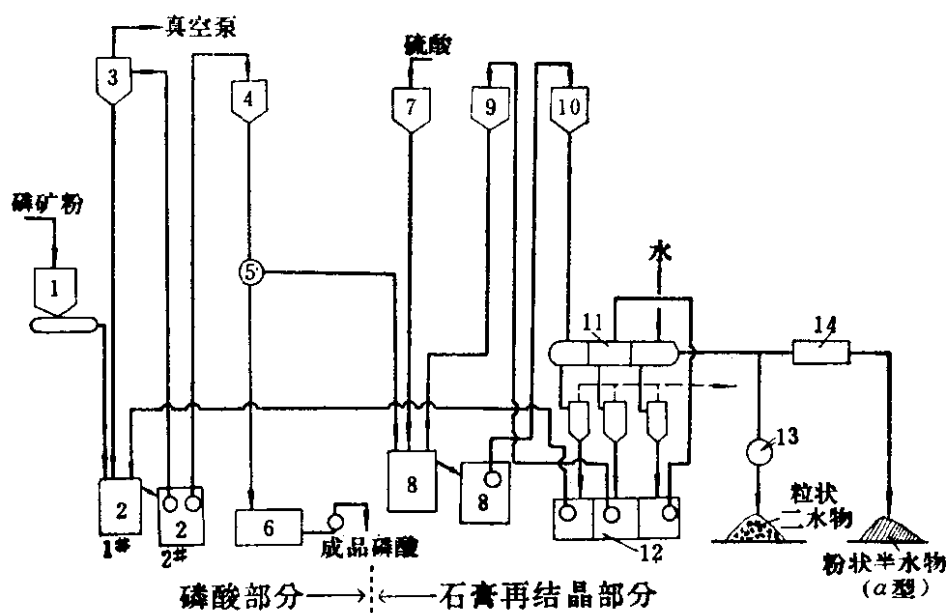


图5 日本CGC法生产磷酸流程

- 1—磷矿粉储仓；2—分解槽；3—真空冷却器；4—二水物料浆高位槽；  
5—二水物分离设备；6—磷酸储槽；7—硫酸高位槽；8—石膏再结晶  
槽；9—洗液高位槽；10—半水物料浆高位槽；11—半水物过滤器；  
12—滤液储槽；13—二水物成料器；14—干燥器

## (二) 国外磷酸铵类肥料工业技术发展动态

早期发展的磷酸铵品种是硫磷铵和磷酸一铵肥料。六十年代发展的主要品种是磷酸二铵肥料，目前磷铵生产最广泛采用的流程是预中和—转鼓氨化流程，即所谓的“T. V. A”流程，如图6所示。

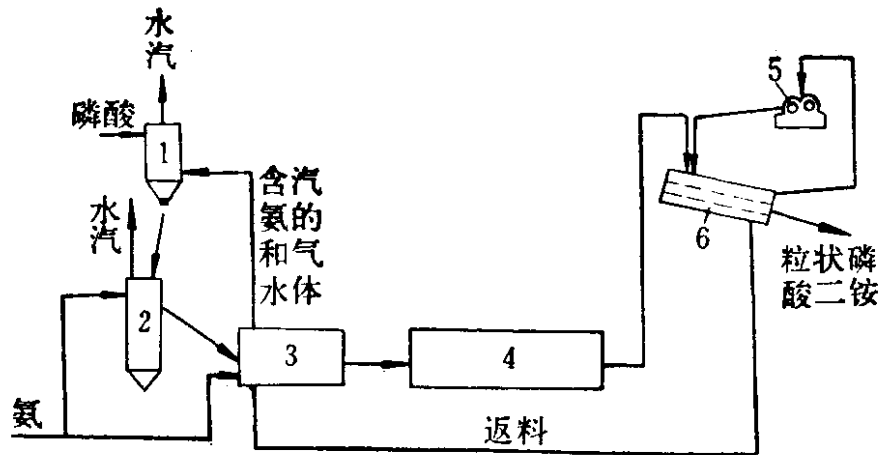


图 6 生产粒状磷酸二铵的T. V. A流程

1—洗涤塔；2—预中和器；3—氨化粒化器；4—干燥或冷却装置；  
5—破碎机；6—筛子

近年来，英国和日本建议所谓喷雾流程，即将浓度为40~42% ( $P_2O_5$ ) 的磷酸喷洒入塔内，同时向塔内送入氨气，得到粉状的磷铵，这个方法至今未被广泛采用。

不久前，美国斯惠夫特公司试验用一种喷射反应器的新流程，即用浓度为49~51% ( $P_2O_5$ ) 的磷酸和氨分别从二个管路送入一个喷嘴，在高度湍流下混合反应，经过喷嘴的物料洒入一座高2.1米的空塔，自塔底得到粉状磷酸一铵，这种粉状的磷酸一铵引起肥料界的十分重视，认为它是进一步配制各种混合肥料的最理想的基础物质之一。

多磷酸铵是六十年代发展起来的一个新品种，主要品种是液体复合肥料“10—34—0”和“11—37—0”<sup>①</sup>，是用萃取法多磷酸或热法多磷酸直接中和氨制成。

不久以前，美国斯惠夫特公司、T. V. A 肥料发展中心和法国卡尔登巴赫都试验成功了不用多磷酸，而直接用萃取

① 指复合肥料氮—磷—钾的百分含量。

法浓磷酸生产多磷酸铵的方法。这个方法适用于液体多磷酸铵肥料，亦可用于生产固体多磷酸铵肥料。此法生产液体多磷酸铵比较简单。浓度为52~54% ( $P_2O_5$ ) 的磷酸先通过预热器加热至120~140℃，气体氨和热磷酸在压力下，分别从两个管路进入喷射反应器，在高度湍流下混合反应，大量的反应热促使正磷酸铵分子脱水而聚合成多磷酸铵，聚合程度达40~60%，反应物经管道通入液体肥料中。用这个方法生产多磷酸铵液体肥料比上述多磷酸中和法的生产成本下降25~35%。生产固体多磷酸铵的流程，如图7所示。用二段反应结合返料造粒，产品规格为“12—57—0”，如果在造粒器中加入其它氮肥和钾盐，可生产下列规格的肥料“28—28—0”；“21—42—0”；“19—19—19”和“24—24—0”等。

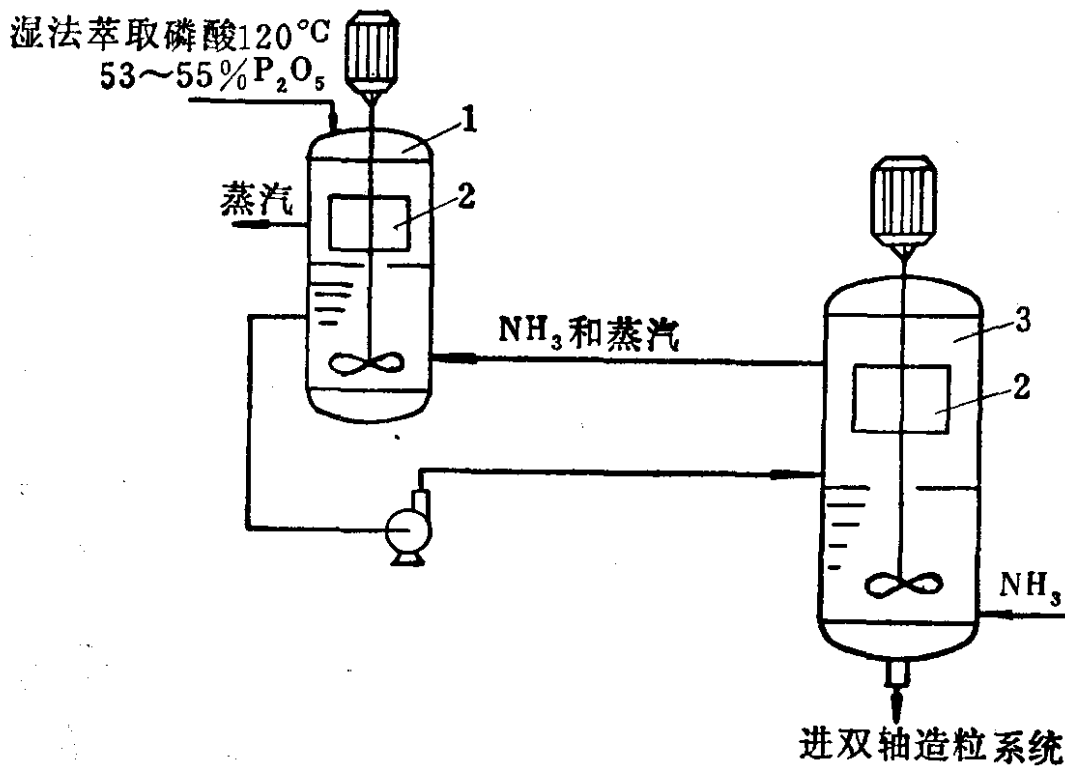


图7 用萃取磷酸直接制造固体多磷酸铵的生产流程

1—一段中和反应器；2—泡沫打碎器；3—二段中和反应器



由于多磷酸铵生产新技术的发展, 国外认为多磷酸铵和以多磷酸铵为基础的高品位复合肥料七十年代将有很大的发展。

尿素磷铵是尿素与磷酸铵的混合物, 是尿素和磷酸铵联合生产的产品, 即以尿素生产中的尾气中的氨中和磷酸生产磷铵, 然后与尿素一起混合造粒, 这种生产方法国外已有生产。尿素磷铵中的氮素是铵基和尿基氮, 磷素全部是水溶性的, 据农学家认为这种肥料特别适用于谷物。

表1、表2、表3分别为国外部分工业磷酸和副产磷石膏以及磷酸铵类肥料组成。

表 1 美国、日本磷酸产品成份表 (重量百分数)

国名	名称	方法	原料	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	F
日本	萃取磷酸	半水二水法	摩洛哥磷矿	31.57	2.86	0.25	0.07	2.04
美国	电热法磷酸	一步法	佛罗里达矿	61~65	0.3以下	1.0以下	痕迹	0.05以下
美国	电热法磷酸	二步法	佛罗里达矿	62~69	0.02以下	0.03以下	无	无

表 2 日本萃取磷酸副产磷石膏成份 (重量百分比)

名称	方法	原料	结晶水	SO <sub>3</sub>	CaO	全 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F
萃取磷酸副产磷石膏	半水二水法	摩洛哥磷矿	20.59	46.31	32.22	0.19	0.08
萃取磷酸副产磷石膏	二水半水法	佛罗里达磷矿	20.32	45.21	32.00	0.136	0.059