

湿法磷酸

吴佩芝 编



化学工业出版社

81.225

294

5.1

湿法磷酸

吴佩芝 编

Handwritten signature

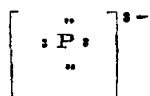
化学工业出版社

第一章 概 论

第一节 磷的含氧酸

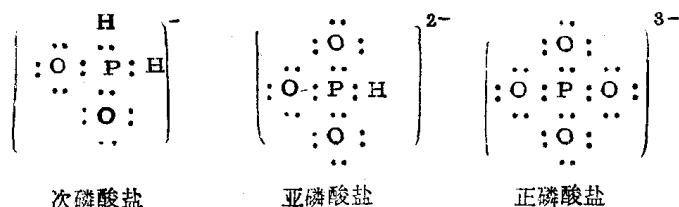
根据磷的氧化程度不同，磷可以生成四种正酸型的含氧酸即：次磷酸 (H_3PO_2)、亚磷酸 (H_3PO_3)、正磷酸 (H_3PO_4) 以及过氧磷酸 (H_3PO_5)。正磷酸通常简称为磷酸。

这些磷的含氧酸的结构可以磷原子的简单离子结构推导出来(1)，磷的离子结构为



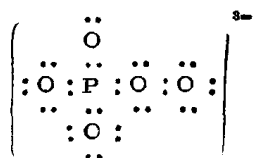
在此离子中四个游离电子对上添加二个、三个或四个氧原子时，即可分别得到次磷酸盐离子 (PO_2)³⁻、亚磷酸盐离子 (PO_3)³⁻ 或正磷酸盐离子 (PO_4)³⁻。

次磷酸离子及亚磷酸离子中，还含有一个及二个游离电子对，在水溶液中是不稳定的，因为这些游离电子对与水中的氢离子有很大的亲和力，易与水中氢离子结合并转化成下列离子：

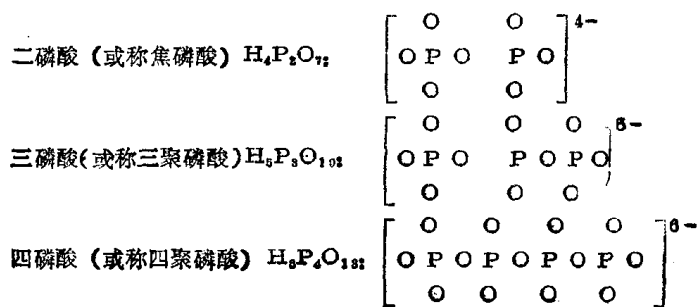


次磷酸盐离子 (H_2PO_2)⁻ 中含有二个氢离子，亚磷酸盐离子 (HPO_3)²⁻ 中含有一个氢离子，分别使离子团为负一价及负二价。这些氢离子都不能与碱中和。由此可见，次磷酸 (H_3PO_2) 是一元酸，亚磷酸 (H_3PO_3) 是二元酸，只有正磷酸 (H_3PO_4) 才是三元酸。

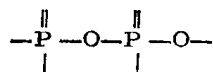
过氧磷酸 (H_3PO_5) 可由磷酸盐的电解、氧化而制得。在电解氧化过程中，其中第五个氧原子只能与其余四个中的一个进行键合，因为在磷酸盐中磷原子没有更多的游离电子对可被利用。过氧磷酸的结构可以表示如下：



磷的含氧酸类的分子中，也可以同时含有两个以上的磷原子。它们的结构类似于上述的亚磷酸 (H_3PO_3)、正磷酸 (H_3PO_4) 以及过氧磷酸 (H_3PO_5)，可以形成一系列的缩合磷酸。其中比较重要的是类似于正磷酸的缩合磷酸，它们的结构及名称可表示如下：



这类缩合磷酸(或磷酸盐)已知是以一种四面体的线型开链配置为基础的结构,链的长度没有明显的极限,通常称为线型多磷酸。在结构中相邻二个磷原子与一个氧原子键合。



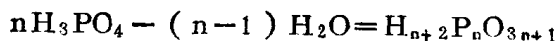
线型多磷酸是工业产品过磷酸中的主要组成,其分子式可以下列通式表示,



它们可以视为是由正磷酸经不同程度的脱水而形成:

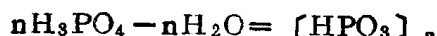


或以下列通式表示



加热正磷酸时得到的产物经常是一个多种线型多磷酸的混合磷酸,通常称为“过磷酸”,其中包含未曾脱水的正磷酸以及不同链长的各种脱水的缩合磷酸。提高加热温度或延长加热时间,脱水作用将达到更高的程度,正磷酸不断减少,缩合磷酸继续增加并向延长键长的方向聚合。例如,加热浓缩热法磷酸至浓度为76%P₂O₅(105% H₃PO₄)的过磷酸时,溶液的P₂O₅总量中,大约有42%缩合成为焦磷酸,8%成为三聚磷酸,1%成为四聚磷酸,其余49%则仍以正磷酸形式存在^[2]。若将溶液继续加热浓缩至浓度为78% P₂O₅后,缩合多磷酸的含量可以提高到占总P₂O₅的73%。

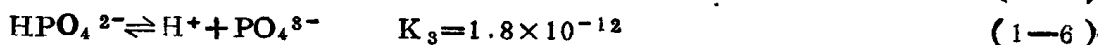
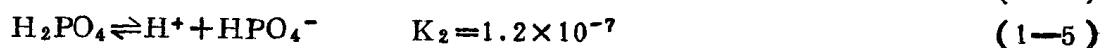
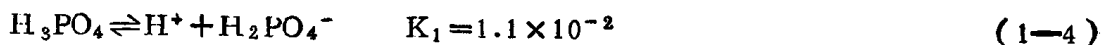
另外,还有一类常见的缩合磷酸通常称为偏磷酸(或偏磷酸盐),它的通式为H_n(P_nO_{3n}), n ≥ 2,也可假想为磷酸继续脱水后的产物。



今天的命名原则并不以假想脱水为根据,而以聚合物的次基团PO₄³⁻四面体的配置方式为根据。“偏磷酸盐”的命名特征是它环状结构,故称为环状缩合磷酸,单体是HOPO₂基团,实际上可能是缩合磷酸的热降解和聚合反应的中间产物,但是它的存在还有待证实。根据环状结构的特点,二偏磷酸盐(二聚物)是不存在的,因此,三偏磷酸盐(XPO₃)₃成为这类缩合磷酸盐的第一个重要化合物,而且它确实是非常稳定的。

缩合磷酸的命名中还有一类称之为“交联磷酸盐”,它的命名特征是结构中有分支的支链存在。交联磷酸盐的经验式常与多磷酸盐或偏磷酸盐相同,为此常在前面加上一个“异”字。例如,线型结构并有支链存在的,称为“异多磷酸”,其通式与多磷酸相同为H_{n+2}P_nO_{3n+1}, n ≥ 4。环状结构并有支链存在的称为“异偏磷酸”,通式同偏磷酸,为H_n(P_nO_{3n}),但n ≥ 3。

磷酸是三元酸,可以生成三种不同取代的磷酸盐,即,一代磷酸盐(XH₂PO₄)、二代磷酸盐(X₂HPO₄)以及三代磷酸盐(X₃PO₄)。在水溶液中,磷酸的离解也分三步进行,离解常数^①K如下:



溶液的pH值与磷酸或磷酸盐溶液中离子浓度的关系如图1-1所示。从图中可以看出,

①参见A. V. Srack, Phosphoric Acid, Part I, Chapter II, New York, (1968)。

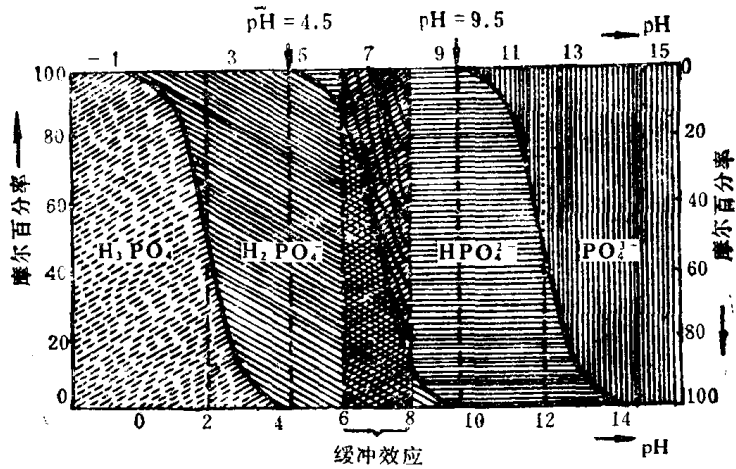


图1-1 不同pH时磷酸或磷酸盐溶液中的离子浓度

磷酸在水溶液中的酸度是很大的，当 $pH=2$ 时，约有一半的磷酸成为一代磷酸，但只有呈弱酸性 ($pH=4.5$) 时，一代磷酸才是稳定的。同样，二代磷酸呈稳定的酸度为 $pH=9.5$ ，溶液已呈弱碱性了。而三代磷酸则只能在强碱性溶液中， pH 值在 14.5 以上时才是稳定的。由于磷酸是一个弱酸，它对溶液酸度的缓冲效应很大，从图中可见，90% 的一代磷酸盐与 10% 的二代磷酸盐的混合物可作为 $pH=6$ 时溶液的缓冲剂；反之，90% 的二代磷酸盐与 10% 的一代磷酸盐则可作为 $pH=8$ 时溶液的缓冲剂。

$H_3PO_4-H_2O$ 系统早已被系统地研究过(3, 4)，这一系统的相图如图 1-2 所示，纯磷酸

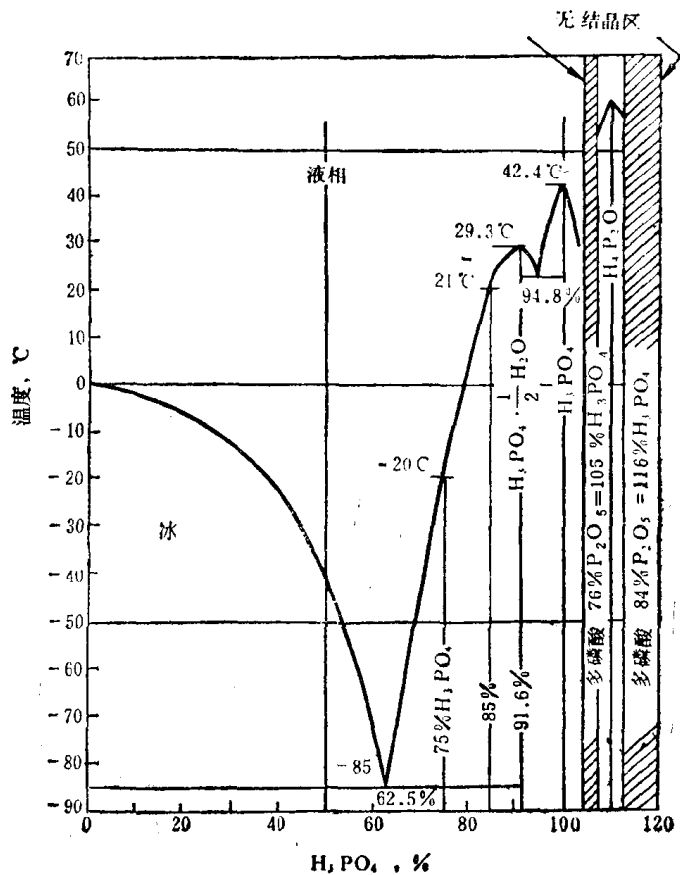


图1-2 $H_3PO_4-H_2O$ 系统相图

在常温下呈透明的单斜晶体，比重1.88，结晶的熔点为 42.4°C ，含 $72.4\% \text{P}_2\text{O}_5$ 。另外，还存在一个半水物结晶 ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)，它的熔点为 29.3°C ，与其呈平衡的饱和溶液含 $91.6\% \text{H}_3\text{PO}_4$ ；半水物结晶与冰的低共熔点为 -85°C ，该点的磷酸浓度为 62.5% 。磷酸作为商品出售时的浓度一般为 75% 或 $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ ，溶液的冰点分别为 -20°C 及 21°C ，低于此温度时将析出半水物结晶。

超过 $100\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 时进入一个无结晶区，包括一组多磷酸区域。以焦磷酸 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) 为起点，接着是三聚磷酸 ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)，四聚磷酸 ($\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$) 等区域。

美国T.V.A. (Tennessee Valley Authority, 现为肥料发展中心)曾发现^[5]在 H_3PO_4 与 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 区域之间(二者在室温下都是固体)有一种低共熔组成的液体酸，这种酸通常称之为过磷酸，磷酸浓度为 $105\% \text{H}_3\text{PO}_4$ ，含 P_2O_5 为 76% 。由于它具有很多的特殊性质，已被广泛应用于磷肥生产。过磷酸的粘度特别大，腐蚀性要比正磷酸小得多，并具有明显的过冷性质，在室温下呈液体，除非冷却到 4.4°C 以下一般不会结晶，加热到 16°C 后结晶即可溶解。过磷酸不仅是一个重要的 P_2O_5 来源，更主要的还在于它含有的多磷酸对磷酸中杂质离子有很好的螯合作用，使杂质不致于沉淀析出。美国T.V.A.曾用过磷酸生产含氮和磷的高浓度的液体肥料(12-34-0)。

超过焦磷酸区域还存在另一个过磷酸区域，它的液相组成为 $116\% \text{H}_3\text{PO}_4$ ($84\% \text{P}_2\text{O}_5$)。由于生产这种过磷酸的成本很大，没有得到发展^[6,7]。

磷酸的各种物理性质分别示于图1-3到图1-7。

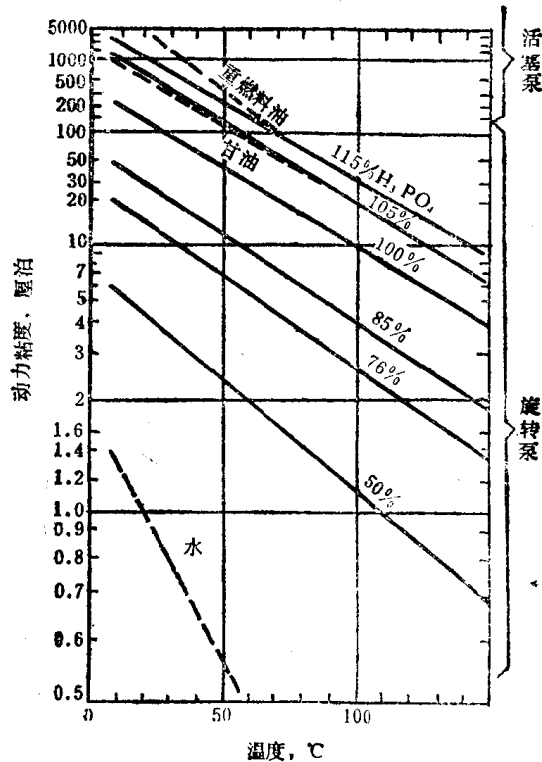


图1-3 磷酸浓度和温度对动力粘度的影响 (1厘泊 = 1×10^{-3} 帕·秒)

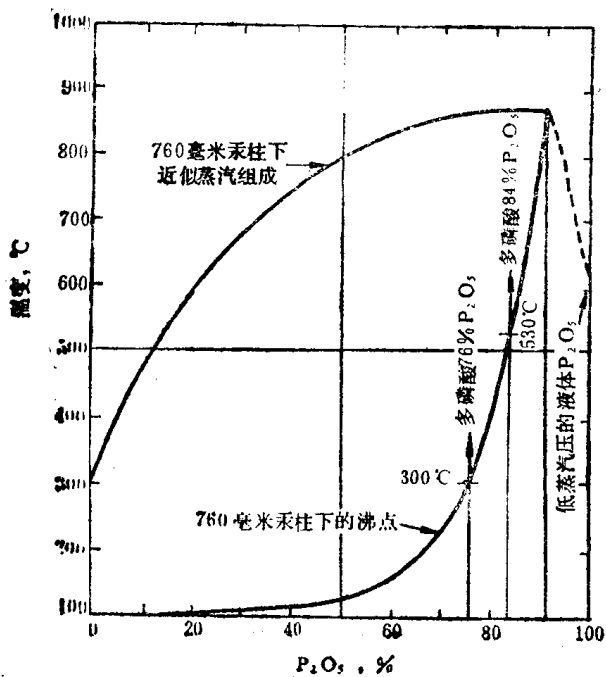


图1-4 磷酸的沸点蒸汽组成

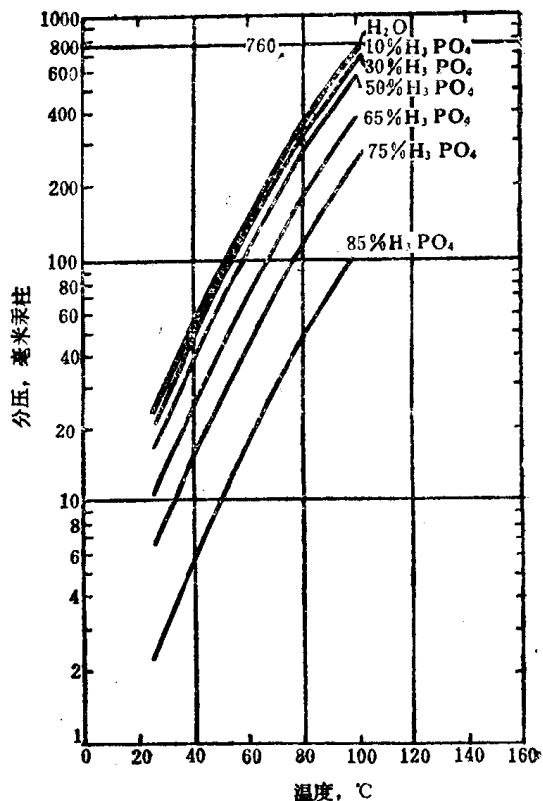


图1-5 磷酸溶液的水蒸汽分压
(1毫米汞柱 = 133.322帕)

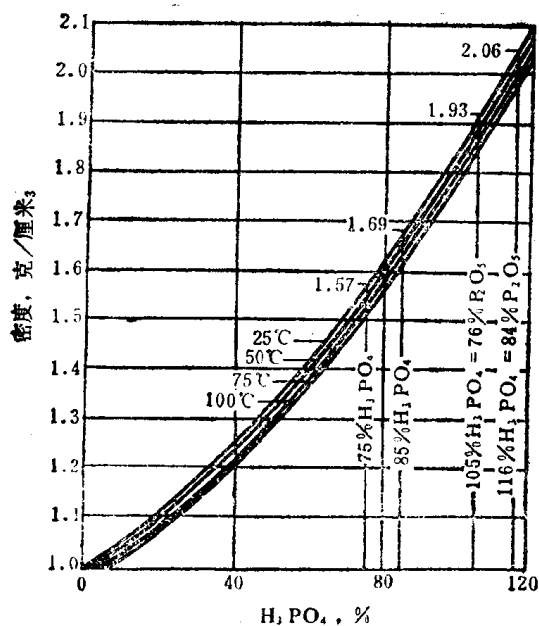


图1-6 磷酸的密度

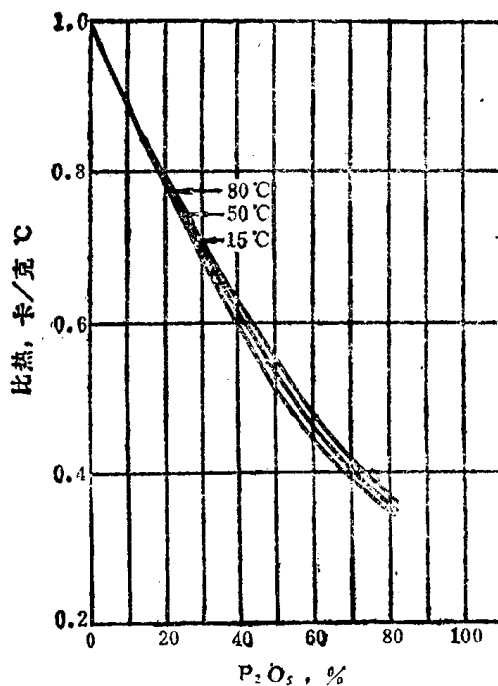


图1-7 磷酸的比热 (1卡/克°C = 4.184焦/克·°C)

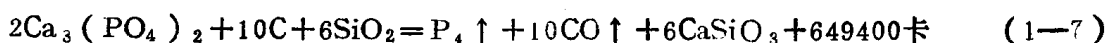
第二节 磷酸的生产方法

磷酸的工业生产方法有两大类：一类是热法生产，制得的产品称为热法磷酸，当前的热法磷酸都是采用电炉法生产元素磷，而后再氧化制成磷酸，故又称电热法磷酸；另一类是湿法生产，产品称为湿法磷酸。本书将主要介绍湿法磷酸的生产方法。

一、热法生产磷酸

热法制磷酸是将磷矿在石英 (SiO_2) 存在下，在电炉中用焦炭还原，磷矿还原后得到的元素磷升华成蒸气状态逸出，再将元素磷燃烧使之氧化成为五氧化二磷，用水吸收并水解成磷酸。

磷矿被焦炭还原的反应式为



这是一个吸热反应，要消耗大量的热能，反应温度一般控制在 $1400^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 。

磷矿的还原反应分为两个阶段进行，首先是生成磷化钙 (Ca_3P_2)



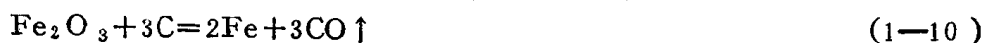
Ca_3P_2 继续与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 作用，最后生成元素磷



反应温度在 1430°C 以下时，第一阶段的反应速度远比第二阶段为慢。因此，反应结束后最终生成物中实际上不存在磷化钙。提高反应温度到 1550°C 时，两个阶段的反应速度趋向于相等。当反应温度超过 1550°C 时，就会出现第一阶段速度快于第二阶段的现象，这种情况下得到的生成物中有可能存在剩余的磷化钙。

反应中添加石英主要是为了固定 CaO ，使之结合成为易熔融的硅酸钙 (CaSiO_3) 熔渣，便于从电炉中流出。硅酸钙的生成还有助于 (1-7) 式的反应平衡向着生成元素磷的方向进行。工业生产中石英的添加量可根据磷矿中 CaO 的含量计算，一般使配料中 $\text{SiO}_2 : \text{CaO}$ 质量比控制在 $0.8 \sim 1.0$ 之间。

磷矿或配料中有铁、铝存在时，可以使还原反应加快，反应温度降低。但是，在还原条件下，氧化铁将被还原成元素铁，并立即与磷作用生成磷铁，造成磷的损失。



为此生产热法磷酸采用的原料磷矿要求 Fe_2O_3 含量尽量低一些，一般应低于 1% 。

从电炉升华出来的元素磷，在燃烧室中燃烧并氧化生成磷酐。



磷酐在低于 1000°C 下与水作用，首先生成气态的偏磷酸，经过冷却并有足够的水分存在下，偏磷酸进一步水化生成磷酸。



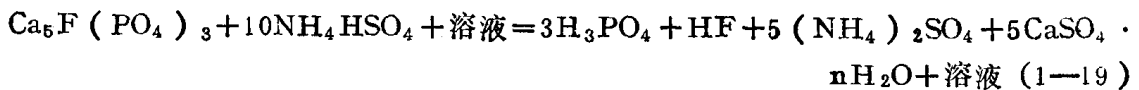
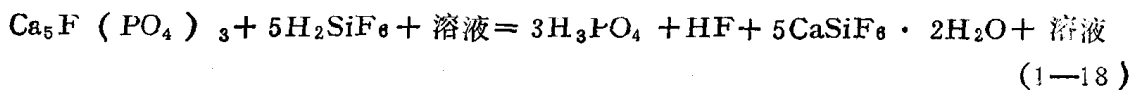
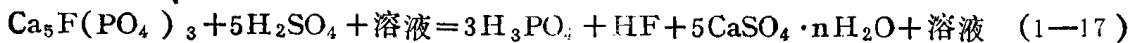
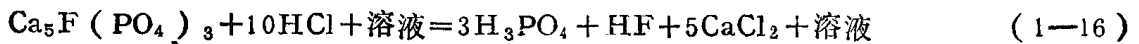
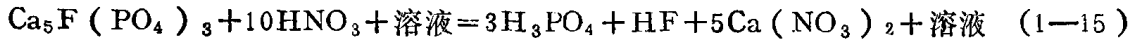
磷在燃烧、氧化过程中，如果氧供应不够充分时，部分磷只能被氧化成为低级的氧化物，经水化后生成亚磷酸或次磷酸等。

采用电热法制得的热法磷酸一般含 $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ ，显然具有浓度高、质量纯等优点，稍经净化后即可用于食品工业和医药工业。大部分的热法磷酸用于制工业磷酸盐，其中主要的是各种磷酸钠盐。

热法磷酸生产所需的元素磷目前都是靠电炉法生产的。一般地说, 生产1吨元素磷(可制1.38吨100% H_3PO_4) 约需消耗12,500~15,000千瓦小时电, 如果没有廉价的电源, 热法磷酸的生产成本必然很高, 同时由于它的能耗大, 就使热法磷酸的发展受到一定的限制。

二、湿法生产磷酸

从广义上说, 凡是用酸分解磷矿制成的磷酸, 可统称为湿法磷酸。所用的酸必须是酸性较强的无机酸, 如硝酸、盐酸、硫酸、氟硅酸等, 而后又有专利提出用酸式硫酸铵(NH_4HSO_4) 分解磷矿制磷酸的方法。无机酸或酸式硫酸铵分解磷矿的反应表示如下:



从上述反应可以看出, 所有的酸或酸式盐分解磷矿反应的共同点, 是都能生成磷酸及氟氢酸。但是, 生成什么形式的钙盐来结合磷矿中的钙却各不相同, 各有其特征。因此, 反应终止以后, 如何将这些钙盐从磷酸溶液中分离出去, 是能否经济地生产湿法磷酸的关键问题。

硝酸分解磷矿后, 将硝酸钙分离出去的方法也有几个不同的技术路线。冷冻法分离硝酸钙是行之有效及广泛应用的方法。这个方法最早是由奥达(Odda Smelteverk A/S) 公司提出来的, 称为奥达法。该法是将硝酸分解磷矿后得到的酸解液冷却到一定温度, 使硝酸钙以回水物形式 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 结晶析出。根据最终的冷却温度不同, 可使 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 全部或部分地析出。近年来, 用冷冻法除去约80%的钙, 而后制成硝酸磷肥的方法已被大量地应用于工业生产。工艺流程也有了很大的改进[8-14]。从溶液中除去全部硝酸钙并制成磷酸的其它生产方法虽已有很多的研究, 但未曾工业化。

往酸解液中添加可溶性硫酸盐——主要是铵盐或钾盐, 使呈硫酸钙沉淀以除去钙的方法很早就提出来了, 称为硫酸盐法[15, 16]。然而, 该法的缺点是除去钙的同时, 又引进了铵盐或钾盐, 最终仍不能得到单纯的磷酸。

用溶剂萃取分离硝酸钙或磷酸的方法已经研究过[17-19]。用此法虽可制得纯的磷酸, 但是对溶剂的选择目前尚有困难。大部分溶剂在此体系中的分配系数不大, 对磷酸的萃取率很低。

盐酸分解磷矿后得到的酸解液中主要含有磷酸及氯化钙, 采用溶解萃取将两者分离的方法早已由以色列矿业工程公司(Israel Mining Industries, 简标 I.M.I.) 开发, 并使之工业化, 可以制得比较纯的磷酸[20-27]。使用的溶剂是正丁醇或异戊醇。在这一酸解液的体系中, 上述溶剂对磷酸萃取有较好的分配系数, 经过多级逆流萃取后可以达到完全。I.M.I. 的方法曾建过一些工厂生产纯磷酸。

用氟硅酸分解磷矿后, 得到的生成物除磷酸外, 还有氟硅酸钙[28-33]。在适当的反应条件下, 磷酸的浓度为30% P_2O_5 左右时, 约有三分之二的氟硅酸钙将以二水物形式($CaSiF_6 \cdot 2H_2O$) 从溶液中结晶析出, 但仍有三分之一留在溶液中, 这就增加了分离过程的复杂性。除此以外, 氟硅酸的来源不多, 实现生产的实际意义不大。如果能使氟硅酸钙加热分解后循环应用则是可行的, 然而遇到技术上困难显然是很大的。

在缺乏硫资源的条件下,采用酸式硫酸铵分解磷矿制磷酸是很有现实意义的。已经有这个方法的专利(34-38),是美国博纳(Bohua)公司开发研究的,称为RASS流程。所用硫酸氢铵(NH_4HSO_4)是由硫酸铵加热分解得到的,而硫酸铵则可从磷石膏与碳酸铵的反应制得。磷矿与硫酸氢铵的反应过程中,磷矿被分解后所有的钙都以硫酸钙形式结晶沉淀,钙的分离是完全的,但同时却引进了与钙量相当的大量铵盐,给纯磷酸的生产造成困难。一个改进的方法是往溶液中加入甲醇,使磷酸溶入甲醇得以与硫酸铵分离,甲醇则可回收利用。然而,要解决这一分离过程仍然会有很多技术问题要克服。

采用硫酸分解磷矿制磷酸的方法与上述所有过程不同,它的明显特点是分解后的产物除磷酸溶液之外,硫酸钙是一个溶解度很小的固体,两者可以用简单的液、固相分离的单元过程来实现,当前工业生产上普遍采用的是真空过滤机,这样就使磷酸的生产方法大为简化。基于这一特点,在硫酸法的生产工艺过程中,不论是反应机理、工艺控制条件以及生产设备选型等都将有所不同。例如,为了使液、固相分离进行得快速与完全,工艺上必须研究硫酸钙的结晶机理和条件,力求做到既是稳定的结晶形式,在生产过程中不会发生结晶的相变,又要获得粗大、整齐的晶体,有利于固体的过滤及洗涤。硫酸法制湿法磷酸在工业生产中已经有一个多世纪的历史,到现在已成为一个完整的、现代化的磷酸生产体系。因此,从狭义上说,通常所谓湿法磷酸实际上是指硫酸分解磷矿后制得的磷酸而言的,过去也曾称为萃取磷酸。

第三节 磷酸的用途

磷酸是一个重要的中间产品,磷酸可以制成一系列重要的产品,对国民经济发展有很大的作用,近几十年来世界磷酸生产大幅度的增加本身就说明了问题。

磷酸的用途概括起来有两个主要方面即:肥料生产以及工业磷酸盐生产。而湿法磷酸则大部分用于肥料生产。

一、用于肥料生产

磷酸本身是一个含磷物质,由它制成的磷肥必然是含磷很高的高效磷肥。若与氮、钾等结合可以生产一系列 $\text{N}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ 或 $\text{N}-\text{P}_2\text{O}_5$ 等复合肥料、混合肥料。

1. 磷酸铵

磷酸用氨中和可以制取磷酸一铵或磷酸二铵。

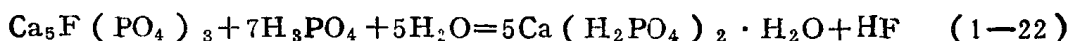


六十年代时,磷酸铵的生产是以磷酸二铵为主,每分子磷酸中可以结合两个分子的氨。随着农业上大量施用混合肥料以后,认为用磷酸一铵作基础物质来生产混合肥料更为适合一些,磷酸一铵就得到迅速的发展。

磷酸铵肥料的肥效高,产品的物理性状好,是当前世界肥料工业中占主要地位的品种之一。

2. 重过磷酸钙

磷酸分解磷矿后制得的产品称为重过磷酸钙,它的主要组成是磷酸一钙



产品含有效 P_2O_5 高达46~48%,为普通过磷酸钙含 P_2O_5 量的2.5~3倍,是一种单一组分的高效磷肥。在五六十年代世界肥料工业中,重过磷酸钙曾经是一个主要品种,而后逐渐为磷酸铵肥料取代。

3. 沉淀磷肥

磷酸二钙 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用作肥料时，通常称为沉淀磷肥，是用熟石灰 $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ 中和磷酸后制成的。沉淀磷肥不溶于水，溶于柠檬酸铵溶液中，是一种枸溶性的磷肥， P_2O_5 含量可高达40%以上。

实际上，真正用湿法磷酸来生产沉淀磷肥的工厂是少见的。一般是利用废盐酸分解磷矿后得到的磷酸溶液，再用熟石灰中和而制得。

4. 过磷酸

过磷酸是一种新型的磷肥的中间产品，它是正磷酸与各种缩合磷酸的混合酸（见本章第一节）。可用湿法磷酸经过浓缩而制得。

由于过磷酸的腐蚀性小，对杂质的螯合作用强等特点，所以在世界肥料工业中的应用日益增加。

5. 液体肥料

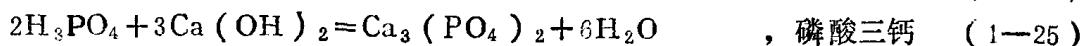
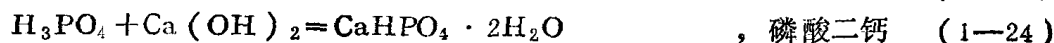
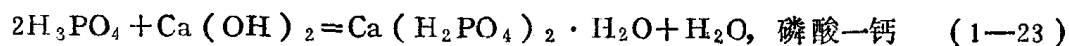
六十年代以后，一些国家为了农业上的施用方便，开始大量使用液体肥料，这为湿法磷酸的应用开辟了新的途径。液体肥料的生产可以磷酸铵为基础，添加各种组分的肥料物质制成二元或三元液体肥料品种。但是，由于湿法磷酸中含有大量杂质离子，不易制得清晰的、不含固体的产品，而且限制了有效成分含量的提高。过磷酸在液体肥料中的采用，有效地克服了上述困难。现在液体肥料已能制成11-37-0或10-34-0等高效复合肥料产品。

二、用于工业磷酸盐生产

以磷酸为原料制得的工业磷酸盐的品种很多，其中包括食用或药用的磷酸盐。在实际生产中，这些磷酸盐品种多是用质量较纯的热法磷酸来生产的。近年来，湿法磷酸的净化工艺有了新的发展，经净化后湿法磷酸的质量可与热法磷酸相媲美，而生产成本也较后者为低，为此，在工业磷酸盐领域中大有取代热法磷酸的趋势。

重要的工业磷酸盐主要有钠盐、钾盐、铵盐及钙盐等。工业磷酸铵盐用作酵母培养剂及防火材料。

工业磷酸钙盐是用氢氧化钙中和热法磷酸或净化湿法磷酸制成。小心控制溶液的酸度可得各种磷酸盐。



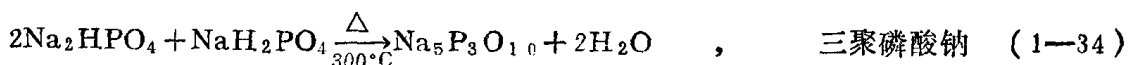
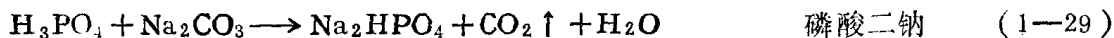
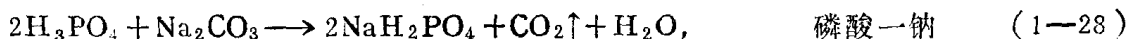
磷酸一钙用作发酵剂。磷酸二钙用于牙膏生产的填料，更多的用于动物的饲料，优质的磷酸二钙也用于药物方面。磷酸三钙的细粉少量用作粉状物料流动性的调节剂，也可用作陶瓷制品的增白剂。

磷酸钾盐的生产和应用比较少，只有焦磷酸钾几乎全部用于液体洗涤剂的生产。焦磷酸钾是由磷酸氢二钾在高温下脱水而制成的。



磷酸钠盐的用途最广，品种也最多。世界磷酸生产中的绝大部分热法磷酸或净化湿法磷酸都是用于工业磷酸钠盐的生产。几十年来我国生产的磷酸钠盐品种也不少，但是大部分是用湿法磷酸直接中和生产的，由于中和过程时磷酸中含有的杂质都生成磷酸盐沉淀，故磷的损失很大。

制造工业上及日常生活中使用的磷酸钠盐的反应式如下:



磷酸一钠用于配制酸型去垢剂的缓冲剂。磷酸二钠用作水的软化剂,以除去水中的金属离子,也用于食品加工、医药、织物染色剂以及陶瓷釉料的配料。磷酸三钠用于软化剂,也用作重质洗涤剂的配料。酸式焦磷酸钠用作发酵剂和配制钻孔用的泥浆。焦磷酸钠是肥皂和合成洗涤剂的主要配料,它与酸式焦磷酸钠混合可用作反絮凝剂。三聚磷酸钠通常称为五钠是合成洗涤剂的主要组分,因为它对杂质离子有很强的螯合作用。

第四节 湿法磷酸发展史

湿法磷酸成批生产用于肥料及其它工业迄今已有一百多年的历史。1870~1872年间德国首次开始成批生产磷酸,反应槽和过滤机都是用木材制成的,用间歇方式分批生产,每批约1~2吨磷酸,直到十九世纪末期这种生产方式仍没有太大的改变,生产的磷酸浓度只有8~10%P₂O₅。

1890年~1915年间已开始采用间歇式的压滤机来分离磷石膏固体,同时,为了解决磷酸强烈的腐蚀性,磷酸浓缩也开始用岩石或铅作设备材料,加热器也是用铅管制成的。

用连续方式生产湿法磷酸是在1915年采用道尔流程(Dorr Process)以后。当时已开始用几只连续的稠厚器,用逆流浸取的方式连续进行磷石膏的分离,磷酸的浓度可达22~23%P₂O₅。1920年后该流程采用连续鼓式过滤机以取代最后一只稠厚器,使磷酸浓度提高到25%P₂O₅〔39〕。

1932年道尔公司在特里尔(Trail B. C.)建成磷酸工厂〔40,41〕,在生产技术上作了两项重大的改革〔42〕,不仅强化了湿法磷酸的生产,而且还可以制得浓度为32%P₂O₅的磷酸。这个生产流程当时称为“道尔浓酸流程”,在生产技术上是具有划时代的进步意义的,并为以后半个多世纪中二水物流程的发展奠定了良好的基础。

与此同时,道尔公司还在研究能直接制取浓磷酸的生产方法。他们开发了一个新的流程,并以拉森(M. Larsson)名义获得了一系列专利〔43-47〕。该流程是将磷矿用硫酸分解后首先形成半水硫酸钙,料浆经过滤后再将滤渣进行水化,使半水物转化为二水物,得到的磷酸浓度为35%P₂O₅。实际上,这是六十年代末期到七十年代初期开发的半水-二水再结晶流程的雏型。但在当时的技术条件下要实现这样的工业生产显然是有困难的。

三十年代前后,已有不少的专家注意到直接生产浓磷酸工艺的研究。除拉森流程以外,1930年诺登格伦(S. G. Nordengren)及其同事也获得了无水物流程及半水物流程的专

利〔48-51〕，这些流程都是用来直接制取40~50% P_2O_5 的浓磷酸。虽然也都遇到一些困难，但是他们的研究打破了只进行二水物流程开发的局限性，并开发了湿法磷酸生产新的途径，作出了历史的贡献。诺登格伦的无水物流程及半水物流程工作持续地进行到五十年代初，曾在意大利的弗塞利（Vercelli）建过试验性工厂（详见第八章）。在此同时，瑞典的兰兹克隆那（Nordskrona）公司的沃尔尼（G. Walley）还创建一台连续操作的带式过滤器，使石膏分离设备更为强化。

四十年代特别是第二次世界大战以后，世界湿法磷酸的生产技术获得了明显的进展，它的特征表现在：

（1）新的生产流程不断涌现，逐步取代了三十年代的道尔流程。本书后面各章、节介绍的工艺流程大部分是在此时期出现的，虽然在生产上绝大部分依旧采用二水物流程，但是，这些新流程在技术上、设备上都有自己的特色。

（2）生产设备上不断地更新，提高了生产强度。在此时期提出了不少新型的反应单槽，结构紧凑，节省动力，完全取代了沿用的阶梯式多槽，对过滤器进行的改进尤为显著，先后出现了道尔-沃里弗（Dovv-Oliver）盘带式过滤器、普莱昂（Prayon）倾覆盘式过滤器以及UC EGO水平转台式过滤器等，它们的操作性能及生产强度都较转鼓式过滤器及带式过滤器为优。

（3）加强了理论研究。对湿法磷酸的反应过程及硫酸钙的结晶机理进行了大量研究，为有效地推动湿法磷酸的快速发展起了积极的作用。

六十年代期间，湿法磷酸生产技术发展的标志是扩大单系统生产的规模，以及工艺流程的进一步改革。随着湿法磷酸需要量的大幅度增加，磷酸生产中单系统的规模日益增大，其目的除增加产量以外，力求降低生产中的间接成本，在此期间已经出现了日产1000吨 P_2O_5 的单系统生产装置，同时也完善了生产操作的自控水平，这一切使湿法磷酸工业步入了现代化的大型生产。

工艺流程改革的具体表现是再结晶工艺流程大量出现，提高了磷的得率和磷石膏的质量。首先提出的是被称为“日本式流程”的一步法半水-二水再结晶流程（见第十一章），而后则是普莱昂公司的二水-半水再结晶流程（见第十章）。这些流程虽然不能提高磷酸的浓度，但是，它们的出现证明工业上实现硫酸钙的“再结晶”过程是可能的，而且是优越的。

六十年代末及七十年初期，磷酸工业中又出现了一大批能生产40~50% P_2O_5 的浓磷酸的二步法半水-二水再结晶流程，这些流程可同时实现磷酸浓度高，得率高及石膏质量纯的目的，这些都是湿法磷酸生产中长期以来未能实现的愿望。到目前为止，二步法流程虽然还存在某些困难，建成的工厂还为数不多，但它是湿法磷酸生产技术发展的必然结果，前景是很有希望的。

我国湿法磷酸工业是从1953年开始的，迄今只有二十余年历史，很多的研究工作是由上海化工研究院进行的，不少省、市的科研单位以及有关院校也做了大量工作。上海化工研究院采用国产磷矿研究了二水物流程的工艺过程，1963年完成中间试验以后，在南京建成年产2万吨磷酸的试验性工厂。1957年以后开始了半水物流程的研究，持续多次中间试验后于1968年结束试验阶段，接着于1971年开始进行二步法半水-二水再结晶流程的开发。到目前为止，全国已建成十多个中、小型的湿法磷酸工厂，用以生产磷酸铵及工业磷酸盐。现在，随着磷肥生产的需要，我国湿法磷酸正在积极发展中。

第五节 湿法磷酸工艺流程分类

湿法磷酸生产中已经出现了各式各样的商业流程或专利，所有这些流程或专利可按它们

不同的特点作下列分类。

按过程的操作方式不同可分为

- (1) 间歇操作流程；
- (2) 连续操作流程。

按反应槽槽型及数量不同可分为

- (1) 多槽流程（阶梯排列）；
- (2) 单槽流程；
- (3) 同心圆单槽流程；
- (4) 多室单槽流程。

按反应槽料浆冷却方法不同可分为

- (1) 真空冷却流程；
- (2) 鼓气冷却流程。

然而，严格而正确的流程分类应按照生成硫酸钙结晶的水合形式来命名。这也说明硫酸钙结晶在湿法磷酸生产中的重要地位，实际生产的情况也确是这样，当反应过程中生成的硫酸钙结晶形式不同时，反应过程也就截然不同。除此以外，通过简单的计算就可知道：当1份磷矿与硫酸反应后，随磷矿品位及硫酸钙结晶形式不同，将生成1.2~1.6份的固体，欲将如此大量的固体与磷酸溶液分离，并用有限的水洗涤后达到较高的洗涤效率（通常指标为99%以上），显然必须认真地讲究固相的结晶形式与颗粒大小。在磷酸溶液中，硫酸钙结晶可以三种水合形式，在不同条件下稳定存在，即二水物、半水物及无水物。为此，按照生成硫酸钙结晶形式的不同，湿法磷酸流程应作如下的分类：

- (1) 二水物流程；
- (2) 无水物流程；
- (3) 半水物流程；
- (4) 二水-半水再结晶流程；
- (5) 半水-二水再结晶流程，这类流程按照生产磷酸的浓度不同，又可分为半水-二水稀酸流程（或称一步法）和半水-二水浓酸流程（或称二步法）。
- (6) 半水-无水再结晶流程^[52]。

上述流程将在本书后面的各章、节中详细叙述。必须补充说明，所有这些流程生产的磷酸，除磷酸浓度有所不同外，磷酸的质量是基本一致的。湿法磷酸的质量主要是随磷矿的质量而异。

第六节 湿法磷酸生产的原料

湿法磷酸生产的主要原料是磷矿及硫酸。这两种原料所占的费用约为生产成本的80~90%，生产的规模愈大，原料费用所占的比例也愈大。

一、硫酸

我国目前的硫酸生产大多是用硫铁矿 FeS_2 为原料的，生产方法多为接触法，硫酸浓度为93%到98% H_2SO_4 。采用沸腾炉燃烧，水洗或酸洗流程，近年来新建工厂多用酸洗流程，并已采用二转二吸的先进工艺。

在湿法磷酸生产中，所采用的硫酸浓度应考虑下列两个因素：

- (1) 水的平衡。在湿法磷酸生产中，从原料（包括磷矿、硫酸及水加入，到成品磷酸、磷石膏及气体的输出都要按照物料平衡严格控制的，所需的水通常是作为滤渣的洗涤水

从过滤机加入的,影响系统的水平衡因素有:磷矿 P_2O_5 含量、磷酸浓度、硫酸浓度、系统总的蒸发水以及磷石膏滤渣中的游离水等。当其余因素不变的条件下,硫酸浓度愈浓,允许加入的水量(充作洗涤水)也愈多,这样可保证滤渣的充分洗涤,减少磷石膏中游离磷酸的损失。在磷酸工厂的正常运行中,用于滤渣洗涤的洗涤水量(按单位磷矿量计)的下限是有严格要求的,为此,硫酸浓度的降低必须在洗涤水量减少的允许范围内。

(2) 反应槽料浆的温度。磷矿与硫酸的反应是一个要放出大量热量的放热反应。使用硫酸的浓度愈浓,则硫酸的稀释热与反应热将使反应料浆的温度急剧上升,当超过工艺规定的反应温度时,必须用冷却的方法移走多余的热量。反应生成的热量愈大,维持一定温度后必须移走的热量也愈大,这就增加了冷却系统的负荷,甚至被迫停车或降低产量。根据计算^[53]分解一摩尔纯氟磷酸钙 $[Ca_{10}F_2(PO_4)_6]$ 时,当使用硫酸浓度为100% H_2SO_4 ,生成的反应热按每摩尔氟磷灰石计为962.32千焦;93% H_2SO_4 时为830.1056千焦;73.13% H_2SO_4 时则为543.0832千焦。足见硫酸浓度对生成反应热的影响是非常大的。对某些冷却设施不够完善的工厂来说,特别是在夏季生产时,物料的冷却问题确实感到非常困难。在此情况下,如果在洗涤水量允许的范围内,适当地降低使用硫酸的浓度,解决物料冷却问题显然要容易得多。例如,设磷酸工厂的规模为年产35000吨磷酸,并采用鼓风冷却方法来控制反应温度。在夏季生产中,若用93% H_2SO_4 时,根据计算需用冷却空气的风量为32,700标米³/时;改用76% H_2SO_4 时,鼓风量可减少到17,450标米³/时。由于硫酸浓度下降,系统允许加入的洗涤水量也将从14.8吨/时减少到12.2吨/时。通常情况下,减少后的洗涤水量仍是允许的。上述计算说明这个工厂在夏季生产中采用76% H_2SO_4 是可行的。

二、磷 矿

现代的湿法磷酸生产中,磷的来源主要是天然磷矿。世界各地已探明的磷矿资源极为丰富,估计将超过500亿吨,几乎各大洲均有大规模的开采,随着磷肥产量的增加,磷矿的开采量,使用量也逐渐增大,磷矿品位则有明显贫化的趋势,为此,必须大力提高磷矿的富集技术。

根据已探明的资料证明,我国磷矿资源也是相当丰富的,不少矿区磷矿的蕴藏量很大,这为我国磷酸、磷肥工业的发展提供了物质保证。我国磷矿大部分集中在西南、中南地区,其中云南、贵州、四川、湖北及湖南五省的磷矿储量约占全国储量的70%,已成为我国重要的磷矿基地。

按照矿石的成因不同,磷矿可分为下列四类:

(1) 沉积岩(水成岩) 通常称为磷块岩,或称纤维核磷灰石,是在海洋条件的影响下,含磷物质在海底或湖底沉积而形成。

(2) 沉积变质岩(水成岩) 通常称为变质磷块岩,是由沉积岩在地热的烘烤下而形成的。

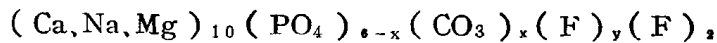
(3) 内生岩浆(火成岩) 通常称为磷灰石,是由含磷物质熔融岩浆经冷却、结晶而形成的。

(4) 生物堆积物 主要是由海禽类动物的排泄物所构成的表面沉积层,统称为鸟粪层。

天然存在的磷灰石的组成非常接近于氟磷灰石 $[Ca_{10}(PO_4)_6F_2]$ 。磷灰石分子中氟可能被氯取代成为氯磷灰石 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$;也可能被 OH^- 取代成为羟基磷灰石 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$,这两种磷灰石毕竟是很少的,在我国也不曾被发现过。沉积型磷块岩的组成与氟磷灰石大不相同,在氟磷灰石分子中存在各种离子的取代现象,在这类取代

作用中，由碳酸盐取代沉积型磷块岩的磷酸盐的现象是最普遍的，成为磷酸盐磷灰石 $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{XCaCO}_3$ 。在 CO_3^{2-} 置换 PO_4^{3-} 时必定产生补偿取代，以维持静电平衡。碳酸盐磷灰石中的偶合取代可能是 Na^+ 取代 Ca^{2+} ； K^+ 的取代不大可能，因为它的离子半径要大得多。另一个重要取代过程则是：当 PO_4^{3-} 四面体被平面的 CO_3^{2-} 基团置换时，便可由 F 取代第四个氧而恢复位置对称和静电平衡。 $\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^{1-}$ 单元的填充对称与被置换的 PO_4^{3-} 四面体非常近似，这种取代的结果使沉积型磷块岩中氟的含量几乎都是过量存在的。随着结构中 $\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^{1-}$ 置换 PO_4^{3-} 数量的增加，磷灰石的晶胞参数 a 将减小。

世界各地磷矿的组成差异主要在于 $\text{CO}_3^{2-} + \text{F}^{1-}$ 取代程度的不同。这些磷矿的组成似乎可用总的经验式表示如下：



其中 X 值在取代程度最高的磷矿中接近 1.3。y 值一般为 X 值的三分之一到二分之一。

磷块岩矿床中经常含有不少的附生矿物常见的如方解石、白云石、石英、海绿石、粘土、铝硅酸盐以及黄铁矿等。在这些附生矿物中常含有有害杂质离子如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等，对湿法磷酸生产造成不利的影响。除此以外，沉积型磷块岩中还经常含有有机物，在反应过程中易形成泡沫现象。

根据矿层的特征不同，沉积型磷块岩又可分为层状磷块岩与结核状（卵石状）磷块岩两类。也有层状与结核状同时存在的。

层状磷块岩成密集的片状磷酸盐岩层，蕴藏在含碳酸盐和含硅酸盐的沉积物中间，可呈各种不同的颜色。我国西南地区的几个大磷矿、越南磷矿、摩洛哥磷矿以及佛罗里达磷矿都是属于这一类的磷块岩，它们的特征是 P_2O_5 含量一般较高，铁、铝含量较低。

结核状磷块岩是一些单个的矿石，可以有各种颜色。它们以不规则的卵石状存在于砂土或粘土之中，有时也与石灰石、硅酸盐等附生矿物胶结在一起。按照附生矿物的不同，结核磷块岩通常可分为粘土质的、海绿石质的以及砂石质的三类，其中粘土质的磷块岩 P_2O_5 含量最高，碳酸盐含量也较高，而酸不溶物含量则较低，砂石质磷块岩的 P_2O_5 含量一般较低，而酸不溶物则较高，海绿石质的，三价金属的含量较高。

我国矿山部分按照附生矿物中碳酸盐矿物与硅酸盐矿物含量的多少，将沉积型磷块岩分成钙质、硅质及钙硅质磷块岩三类、附生矿物以碳酸盐为主（占 80%）的称钙质磷块岩；以硅酸盐为主（占 80%）的称为硅质磷块岩；两者兼有的称为钙硅质磷块岩。

磨得很细的（全部通过 100 目筛）沉积型磷块岩可用在酸性土壤直接施肥，有一定的肥效。

磷灰石广布于火成岩中，是由熔融岩浆冷却、结晶而形成，呈六角形晶体，不含结晶水。随含有杂质及共生矿物不同，可以呈各种颜色。具有工业价值的磷灰石矿床是不多见的，目前世界上最大的磷灰石矿床是苏联科拉半岛的希宾磷矿〔一般称为科拉（Kola）磷矿〕。这类矿床的可选性很好，容易富集。

我国磷矿主要属于沉积型磷块岩，是构成我国磷矿的主要矿床。西南、中南地区的几个大型磷矿都属于此，佔我国磷矿储量的 70%。在我国沿海一带则有少量的沉积变质岩矿床，储量不大。至今，像苏联科拉磷矿那样的大型火成岩矿床尚未发现。

湿法磷酸生产时，为了稳定操作运行，提高技术经济指标，增加工厂的经济收益，通常都愿意采用品位高、杂质少、质量稳定的磷矿作原料。工厂生产的规模愈大，使用精料的必要性也愈大，这是磷酸工厂长期生产实践的经验总结。磷矿的品位是指 P_2O_5 含量，品位愈高，生产的经济效益也愈大；磷矿中含有杂质的数量和种类很多，通常所提的杂质是指“有

害杂质”即铁、铝、镁的含量,这些有害杂质会严重地影响磷酸的生产及其质量。要求磷矿的质量稳定主要是指生产操作及控制而言,工厂的规模愈大,单位时间内磷矿的需要量愈多,对磷矿质量稳定性的要求也愈严格;否则,有秩序地正常运行就难以维持。

湿法磷酸生产中要对原料磷矿的品位及杂质限量提出要求也是很不容易的。既要考虑生产上的客观需要,又得注意矿山开采的实际可能。生产的客观需要也是各不相同的,随着选用磷酸生产的工艺流程、生产的规模大小以及磷酸再加工的品种等等而异,难以笼统地提出磷矿的品位及杂质要求。一般地说,采用二水物流程,生产规模不太大的工厂对磷矿的要求可以低一些;反之,采用半水物流程制取浓磷酸,或生产规模大的工厂都要求提高磷矿的品位,减少杂质的含量;当采用半水-二水流程、二水-半水流程等再结晶流程时,要考虑难溶性杂质的累积(见第十章到第十二章),对杂质的限量要求更高一些。磷酸加工后制成磷肥的品种对磷矿的品位及质量的要求也有很大的差异,通常用于生产磷酸二铵时的磷矿质量可以低一些,生产重过磷酸钙或磷酸-钙时对磷矿的质量要求严格,尤其是有害杂质的含量要少。用于生产过磷酸时,对磷矿杂质的要求更严格。

作者认为磷矿品位的高低与杂质的多少是两个不同的概念,必须加以区别,它们是有联系但又不相同的两个含义。为此,在评价一个磷矿时,只按照它的品位高低,而不考虑杂质含量多少的做法显然是不对的。科学的磷矿评价方法必须同时考虑它的品位与质量(指杂质含量),或者是在规定杂质含量的前提下,按照磷矿品位的高低按质论价。根据这一原则,可以把磷矿的品位与质量分为如下的三类:

(1) 高品位磷矿:磷矿的 P_2O_5 品位高,杂质含量少。这类磷矿可以用于任何湿法磷酸的生产流程及生产磷肥品种。

(2) 低品位磷矿:磷矿的 P_2O_5 品位较低,但是杂质的含量在规定的范围以内。这类磷矿中它的含磷物质主要是被石英等与反应过程无关的附生矿物所稀释。用这类磷矿进行湿法磷酸生产时,将使生产能力降低,造成经济损失,为了提高经济效益,最好经过选矿富集。

(3) 低质量磷矿:磷矿的 P_2O_5 品位低,甚至中等品位,有害杂质的含量远超过规定的指标。这类磷矿无法用于湿法磷酸生产,它唯一的利用途径是通过选矿方法,降低杂质含量,提高 P_2O_5 品位。

磷矿的品位我国在习惯上是以 P_2O_5 的百分含量计。在国际上则用BPL含量表示,即将磷矿的 P_2O_5 含量折合成 $Ca_3(PO_4)_2$ 的含量来表示,磷酸三钙 $Ca_3(PO_4)_2$ 的理论 P_2O_5 含量为45.76%,为此,磷矿中含0.4576% P_2O_5 时表示为1%BPL。两个表示方法可按下列式换算:

$$\%BPL \times 0.4576 = \%P_2O_5$$

用于湿法磷酸生产的磷矿总是力求提高 P_2O_5 品位的,但是鉴于世界性磷矿的贫化,目前一般要求是:在杂质含量符合规定的前提下,品位大于68~70%BPL(31.11~32.03% P_2O_5)即可。

对于湿法磷酸企业的经营来说,磷矿 P_2O_5 品位的高低,主要是经济因素。磷矿 P_2O_5 品位愈低,生产单位 P_2O_5 的经济指标也愈低,其中包括反应槽的容积利用系数、过滤机的生产强度,设备的动力消耗指标以及消化剂的用量指标等都将降低,也就是说工厂的产量将降低。图1—8表示采用普莱昂流程的湿法磷酸工厂中,当生产能力为每小时投矿150吨时,所用磷矿的品位与生产磷酸产量的关系⁽⁵⁴⁾。可以看出,磷酸工厂使用“低品位”磷矿时,工厂的产量将降低,生产成本增大。

在磷酸生产的工艺控制中,磷矿 P_2O_5 品位又是决定系统水平衡的重要因素。设生产的磷