

无机盐工艺学

下 册

〔苏联〕M.E.波任 等著

化学工业出版社

U JI YAN GONG YI XUE

81.24
313
2:2

无机盐工艺学

下 册

〔苏联〕M.E. 波任 等著
天津化工研究院组织 翻译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社出版的 М. Е. 波任 等著《无机盐工艺学》(Технология Минеральных Солей) 1974年第四版译出。

书中较详细论述了无机肥料、最重要的无机盐、无机酸和氧化物的性质、用途、原料、生产过程的物理化学原理、生产工艺和设备等。

全书分上、下两册出版，下册包括原书第二十三章至第四十一章。

本书可供从事无机化工的生产、科研、设计等方面的科技人员和有关大专院校师生参考。

М. Е. Позин

Технология Минеральных Солей

(Удобрений, Пестицидов, Промышленных
Солей, Окислов и Кислот)

Часть II

4-е издание, исправленное

при участии,

Л. З. Арсеньевой, Ю. Я. Каганович, Г. С. Клебанова,

В. А. Клевке, Б. А. Копылева, А. А. Соколовского

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1974

无机盐工艺学

下 册

天津化工研究院组织 翻译

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₁₆印张30¹/₂字数765千字印数1—3,700

1981年12月北京第1版1981年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3295定价3.15元

目 录

第二十三章 天然磷酸盐和磷块岩粉	1
磷矿.....	1
磷灰石和磷块岩矿的矿物组成.....	1
磷块岩矿的类别与产地.....	3
磷矿的用途.....	5
物理化学和机械性质.....	9
天然磷酸盐原料的运输和贮存.....	11
磷块岩粉.....	12
化学加工处理磷矿的方法和制得的产品.....	14
参考文献.....	15
第二十四章 普通过磷酸钙	18
普通过磷酸钙的成分与性质.....	18
用途.....	19
生产方法.....	19
生产的物理化学原理.....	20
过程的化学原理.....	20
硫酸的消耗定额.....	22
过程的反应机理和反应速度.....	22
温度的影响.....	23
反应物的混合.....	24
磷矿的粉碎度.....	24
第一阶段反应结束时的分解率.....	24
磷酸分解磷酸盐(第二阶段反应).....	25
过磷酸钙的磷酸盐复合物及其相组成.....	26
过磷酸钙的熟化.....	28
含镁磷块岩分解过程的特点.....	31
采用固体添加剂中和过磷酸钙.....	33
过磷酸钙的氨化.....	34
过磷酸钙的生产.....	34
含氟气体的逸出.....	36
主要设备及其操作条件.....	36
设备的防腐蚀材料.....	38
过磷酸钙生产的物料平衡.....	39
技术经济指标.....	39
粒状过磷酸钙的制取.....	41
参考文献.....	44

第二十五章 硫酸法制取磷酸	52
物理化学性质.....	52
用途.....	53
硫酸法萃取磷酸盐的物理化学基础.....	54
过程的化学原理.....	54
硫酸法萃取磷酸时磷酸盐的分解速度.....	55
硫酸钙的结晶.....	60
用硫酸法从磷矿中萃取磷酸.....	66
用二水物流程生产萃取磷酸.....	68
技术经济指标.....	74
磷酸的浓缩.....	75
用半水物流程制取高浓度磷酸.....	77
参考文献.....	82
第二十六章 电热法生产磷和磷酸	87
磷的性质及其化合物.....	87
磷和热法磷酸的用途.....	88
从磷酸钙升华磷的理论基础.....	89
磷矿电升华法制磷.....	92
消耗系数.....	97
生产排出物及其利用.....	97
磷酸的制取.....	98
参考文献.....	104
第二十七章 高浓度磷肥——重过磷酸钙和富过磷酸钙	107
组成和性质.....	107
高浓度过磷酸钙的用途.....	107
重过磷酸钙生产过程的物理化学原理.....	108
化学原理.....	108
平衡条件与固相结晶.....	109
磷酸分解磷矿的速度.....	111
磷酸溶解磷矿(不析出固相).....	111
在尚未稠厚的料浆中分解磷矿(伴随有反应产物结晶析出).....	113
分解磷矿同时形成稠厚料浆.....	117
重过磷酸钙的生产.....	119
化成室法.....	119
无化成室(连续)法.....	123
无化成室循环法制造重过磷酸钙.....	127
一些技术经济数据.....	130
富过磷酸钙.....	130
参考文献.....	132
第二十八章 高浓度磷肥——沉淀磷酸钙(磷酸二钙)	136

物理化学性质	136
用途	137
生产方法	138
磷酸二钙沉淀的物理化学原理(沉淀过程)	140
沉淀磷酸钙的生产	143
饲料用沉淀磷酸钙	145
参考文献	146
第二十九章 热法磷肥	149
组成和性质	149
用途	151
热法磷肥的生产	151
脱氟磷肥的制取	151
熔融钙镁磷肥的制取	157
碱熔磷肥的制取	158
偏磷酸钙的制取	159
参考文献	160
第三十章 含磷的工业产品	166
硫化磷	166
氯化磷	166
磷化物	167
正磷酸钠和正磷酸钾	167
磷酸钠的生产	169
脱水磷酸钠	171
三聚磷酸钠和其他脱水磷酸盐的生产	174
磷酸铵和磷酸铵类的复盐	179
磷酸钙盐	181
参考文献	182
第三十一章 氟的化合物	186
物理化学性质	186
用途	193
原料	195
氟的制取	196
氟化氢和氢氟酸	197
氟石及其他氟化物的分解	197
氟化氢的吸收和冷凝	200
液态氟化氢	201
用氢氟酸生产氟盐	203
冰晶石	203
氟化铝	205
氟化钠	206

氟化镁·····	207
用碱法由氟石制取氟化钠和冰晶石·····	207
由废气中回收与处理氟化物·····	210
氟硅酸的制取·····	211
氟硅酸加工成氟硅化物·····	214
由含氟废气中制取氟盐·····	218
氟化钠·····	218
氟化钙·····	224
冰晶石和氟化铝·····	225
含氟气体的氨法回收与加工·····	227
参考文献·····	231
第三十二章 硝酸盐 ·····	239
硝酸铵·····	239
物理化学性质·····	239
用途·····	242
原料和生产方法·····	243
溶液进行蒸发的硝酸铵的生产·····	244
无蒸发法制取硝酸铵·····	251
硝酸盐溶液转化制取硝酸铵·····	253
以硝酸铵为基础的肥料·····	254
亚硝酸铵·····	257
硝酸钙·····	257
物理化学性质·····	257
用途·····	258
生产方法·····	258
硝酸钠和亚硝酸钠·····	261
物理化学性质·····	261
用途·····	262
硝酸钠的生产方法·····	262
硝酸钾·····	266
物理化学性质·····	266
用途·····	266
生产方法·····	267
参考文献·····	272
第三十三章 铵盐 ·····	277
硫酸铵·····	277
物理化学性质·····	277
用途·····	277
硫酸铵的制造·····	278
氯化铵·····	287

物理化学性质	287
用途	287
氯化铵的制造	287
铵的碳酸盐	290
物理化学性质	290
用途	292
碳酸铵的制取	292
碳酸氢铵的制取	293
磷酸铵盐	293
物理化学性质	293
用途	295
磷酸铵盐的制造	295
含多磷酸铵的肥料	299
含偏磷酸铵的肥料	300
参考文献	300
第三十四章 尿素	307
物理化学性质	307
用途和农业化学性质	309
生产方法	310
自氨和二氧化碳合成尿素的物理化学基础	311
由氨和二氧化碳直接合成尿素的生产方法	314
回收蒸馏尾气的各种方法以及合成尿素的工艺条件	315
按照溶液的再循环流程生产尿素	317
尿素溶液加工为成品	319
参考文献	320
第三十五章 固体复合肥料	325
硝酸分解磷矿的物理化学原理	325
由硝酸萃取液中分离氟和稀土元素	327
硝酸分解磷矿所得溶液的加工	329
加工硝酸萃取液的物理化学原理	329
硝酸萃取液的加工方法	333
加工硝酸萃取液制取复合肥料	336
碳化法	338
硫酸法	339
磷酸法	342
硝磷肥料和硝磷钾肥料	343
冷冻部分硝酸钙制取硝基磷钾肥料	344
部分回收硝酸制取水溶性硝磷钾肥料	348
以磷酸为基础的复合肥料的生产	349
含磷酸铵、硝酸铵、尿素及其他的水系的某些性质	349

生产方法.....	351
参考文献.....	357
第三十六章 混合肥料和复混肥料.....	362
一般知识.....	362
肥料的协同作用和对抗作用.....	363
混合肥料的生产.....	364
混肥组分的计算.....	366
参考文献.....	369
第三十七章 液体肥料.....	370
概论.....	370
物理化学性质.....	371
液体肥料的生产.....	378
以硝酸铵为主体的氨水和氨合物的生产流程.....	378
液体复合肥料的生产.....	380
悬浮状液体复合肥料.....	381
参考文献.....	381
第三十八章 砷盐.....	384
物理化学性质.....	384
砷制剂的用途和技术要求.....	388
原料.....	390
煅烧砷矿制取白砷.....	390
亚砷酸钙.....	391
湿法生产.....	391
半干法生产.....	392
亚砷酸钠.....	393
巴黎绿.....	394
砷酸.....	395
硝酸法.....	395
制取砷酸的其他方法.....	397
砷酸钙.....	397
亚砷酸盐溶液的空气催化氧化法.....	397
由砷酸制取砷酸钙.....	400
硝酸法.....	400
氯法.....	401
电化法.....	401
热法.....	402
砷矿石氧化制取砷酸钙.....	402
参考文献.....	403
第三十九章 氯的含氧酸盐.....	405
物理化学性质.....	405

用途	409
漂白粉的制造	411
石灰石的煅烧	412
消石灰的制备(石灰消化)	412
消石灰的氯化	413
次氯酸钠	416
次氯酸钙	417
二氧化氯	419
亚硫酸法	419
甲醇法	421
盐酸法	421
氯化物法	422
由亚氯酸钠制二氧化氯	422
亚氯酸钠	423
钠、钾、钙和镁的氯酸盐	424
电化法制氯酸钠和氯酸钾	424
石灰法制氯酸钾	426
氯酸钠	429
氯酸钙和氯酸镁	429
钠、钾、铵的高氯酸盐及高氯酸	430
高氯酸钠	430
高氯酸钾	431
高氯酸铵	431
高氯酸	432
参考文献	433
第四十章 矿石高温氯化的产物	437
概述	437
四氯化钛	437
物理化学性质	437
用途	438
原料	439
钛铁精矿脱铁的方法	439
自金红石精矿和钛渣制取四氯化钛	440
自其他原料制取四氯化钛	445
三氯化钛	445
四氯化硅	446
物理化学性质	446
用途	446
四氯化硅的制取	447
无水氯化铝	448

物理化学性质·····	448
用途·····	449
无水氯化铝的制取·····	449
参考文献·····	451
第四十一章 氰化物 ·····	455
物理化学性质·····	455
用途·····	457
原料·····	459
氰化钙·····	459
电炉法制取氰化钙·····	460
粒状氰化钙的制造·····	462
氰化钙的其他制法·····	462
氰化钠和氰化钾的生产·····	463
由氢氰酸制取氰化物·····	464
由氰化钙制取氰化物熔体·····	464
用纯碱和碳的混合物固定氮·····	465
氰酸盐(由氨和碳酸盐制得)还原法制取氰化物·····	465
氨基钠和炭共熔制取氰化物·····	465
酒槽蒸馏法制取氰化物·····	466
从焦炉气中回收氰化物·····	466
从净化气体的砷碱废液中提取硫氰化钠和硫氰化铵·····	467
亚铁氰化物和铁氰化物的制造·····	468
亚铁氰化物·····	468
铁氰化物·····	468
催化法制取氢氰酸·····	469
氢氰酸的合成方法·····	469
催化氧化法由甲烷和氨制造氢氰酸·····	470
由氨和一氧化碳制取氰化氢(甲酰氨法)·····	473
等离子体法制取氢氰酸·····	474
参考文献·····	475

第二十三章 天然磷酸盐和磷块岩粉

磷是自然界中常见的元素。它在地壳中的含量(元素分布度的克拉克值)为0.08~0.12% (重量)或大约占地壳所含原子总数的0.07%。由于元素磷及其氧化物的活性强,它能形成许多微溶和难溶于水的矿物,已知大约有120种含磷矿物,其中磷灰石型矿最具有工业价值^[1-5],磷矿或磷酸盐组成中均有这种磷灰石基团。有农用矿物之称的天然磷酸盐是生产磷的化合物——元素磷、磷酸、无机肥料、饲料、多磷酸盐等的原料。

磷 矿

磷灰石和磷块岩矿的矿物组成

各个产地的天然磷酸盐矿由于矿物组成、结构和杂质含量的不同,其物理和化学性质亦不相同。可以分成两大类——磷灰石和磷块岩。这两类含磷矿物都是磷灰石型矿物^[6,7],其一般表示式为 $3M_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ 。式中M代表 Ca^{+2} ,X代表氟、氯、OH基团。磷酸盐分子中的钙可以被锶、稀土元素、钠以及其它元素进行同晶取代; PO_4^{3-} 离子可以被 SO_4^{2-} 和 SiO_4^{2-} 同晶取代。在磷酸盐矿中除含有磷灰石基团外,还含有其它矿物杂质。在自然界存在最多的是氟磷酸钙 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ 或 $Ca_5(PO_4)_3F$ 和羟基磷灰石 $3Ca_3 \cdot (PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ 或 $Ca_5(PO_4)_3 \cdot OH$ 。羟基磷灰石存在于动物的骨骼中。

在磷灰石矿中氟磷酸钙是主要的含磷矿物,另外有少量的羟基磷灰石和其它同晶取代物^[8]。矿石中的氟磷酸钙是半透明、形状不规则的结晶,微呈绿色和黄绿色,有时则是六棱锥状的颗粒。

化学纯氟磷酸钙的组成为:42.23% P_2O_5 , 55.64% CaO , 3.77% F 。实际上,由于有部分同晶取代物,自然界中纯的矿物平均含40.7% P_2O_5 和2.8~3.4% F 。

磷灰石样品组成列于表52。

磷块岩中磷酸盐物质的矿物组成尚无统一看法。有人认为^[11,12]它是由三个相组成的,这三个相有时能生成类质同晶混合物的固体溶液:(1)氟磷酸钙(绝大部分磷块岩中含有氟磷酸钙);(2)碳磷灰石(很少);(3)羟基磷灰石(少量,以氟磷酸钙-羟基磷灰石类质同晶混合物形态存在)。还有人提出^[13-15],磷块岩中的磷酸盐物质除氟磷酸钙外,还有细晶磷灰石(深绿磷灰石)和库尔斯克石(Курскит)。后两者的分子结构和性质尚未精确确定,这是因为磷块岩中磷酸盐矿物具有很高的分散度和难以制成纯态物质之故。

另外一些研究者认为^[16],磷块岩矿石中的磷酸盐是由于碳同晶取代氟磷酸钙中一部分磷,同时有一个氧被 OH^- 或 F^- 置换而生成的 $[XCa_{10}P_6O_{24}F_2 + yCa_{10}P_5CO_{23}(F,OH)_3]$ 。

在表53中列出了组成磷块岩的磷酸盐物质最重要矿物的分子式和化学组成。

磷块岩的特点是细晶结构,微粒有极高的分散性和气孔率^[9,10],并且各种磷块岩所含磷酸盐物质的显微结构十分不同。碰到的磷酸盐有的呈无定形凝胶状态,有的呈明显的结晶形式,有的具有许多过渡状态的颗粒。例如卡拉-塔乌磷块岩具有比较大和比较好的结晶微粒,大小为1~2微米,而爱沙尼亚和金吉谢普磷块岩微粒的尺寸小于1微米,并具有极大的孔

表 52 某些磷灰石样品的化学组成 (重量%)

组 分	样 品			
	I	II	III	IV
P ₂ O ₅	40.95	40.80	38.33	40.57
As ₂ O ₅	0.00028	0.00018	0.00007	0.00016
V ₂ O ₅	—	0.001	—	—
SiO ₂	0.41	0.26	1.55	0.21
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
ZrO ₂	0.001	0.001	0.001	—
ΣLn ₂ O ₃	1.19	0.80	3.22	1.75
Fe ₂ O ₃	0.10	0.08	0.12	0.12
Al ₂ O ₃	0.19	0.12	0.34	0.10
CaO	52.51	53.17	42.38	47.70
SrO	2.51	1.75	11.42	6.69
BaO	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.12	0.08	0.05	0.10
MnO	0.05	0.01	0.05	0.03
Na ₂ O	0.14	0.30	0.13	0.36
K ₂ O	0.08	0.08	0.07	0.04
H ₂ O	0.15	0.19	0.28	0.10
F	2.47	3.32	3.73	3.12
Cl	—	0.00	0.00	痕量
Σ	100.87	100.96	101.67	100.89
a ^①	1.04	1.39	1.57	1.31
Σ-a ^①	99.83	99.57	100.10	99.58

① 与CaF₂中氟等当量的氧量。表 53 磷块岩组成中所含磷灰石基团的磷酸盐
(重量%)

矿 石	分 子 式	P ₂ O ₅	CaO	CO ₂	氟	$\frac{\text{CaO}}{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{P}_2\text{O}_5}$	$\frac{\text{F}}{\text{P}_2\text{O}_5}$
氟磷灰石	Ca ₁₀ P ₆ O ₂₄ F ₂	42.23	55.64	—	3.77	1.32	—	0.09
羟基磷灰石	Ca ₁₀ P ₆ O ₂₄ (OH) ₂	42.40	55.88	—	—	1.32	—	—
碳磷灰石	Ca ₁₀ P ₆ CO ₂₃ (OH) ₃	39.97	63.22	4.46	—	1.58	0.12	—
弗朗克里石	Ca ₁₀ P _{5.2} C _{0.8} O _{23.2} F ₂	37.14	56.46	3.54	3.44	1.52	0.09	0.09
库尔斯克石	Ca ₁₀ P _{4.8} C _{1.2} O _{22.8} F ₂ (OH) _{1.2}	34.52	56.86	5.35	3.85	1.64	0.16	0.11

隙率。

磷灰石矿中除磷灰石外,尚含有下列矿物^[17]:霞石(Na,K)AlSiO₄·nSiO₂,辉石类-霓石NaFe(SiO₃)₂等及钛磁铁矿Fe₃O₄·FeTiO₃·TiO₂,钛铁石FeTiO₃,榍石CaTiSiO₅,长石,黑云母,异性石等。

磷块岩矿中含有下列矿物杂质^[2~5,18,19]:海绿石——水溶性硅酸盐型[(R₂O + RO)·R₂O₃·4SiO₂·2H₂O],式中R₂O——Na₂O和K₂O,RO——MgO, CaO和FeO, R₂O₃——Fe₂O₃和Al₂O₃;褐铁矿Fe₂(OH)₆·Fe₂O₃,方解石CaCO₃,白云石CaCO₃·MgCO₃,硅酸镁Mg₂SiO₄,高岭土H₂Al₂Si₂O₈·H₂O,硫铁矿FeS₂,长石,石英,花岗岩等以及有机物质。

地壳中含磷矿物的蕴藏量不超过0.75^[20],约有95%的磷在地壳中以磷灰石形态存在,并

以非常分散的状态几乎存在于一切火成岩中，很少形成具有工业价值的堆积体。大型的磷灰石矿藏是由岩浆形成的^[13,17]。也有水热作用形成的磷灰石，即从热的水溶液中沉淀出来的磷灰石。当岩浆与石灰石接触时也能生成磷灰石。磷块岩矿^[21,22]是由于磷酸盐自海水中沉积而生成的^[11-14]，也曾碰到靠近弗朗克里附近的磷块岩的形成是与水热溶液相联系的^[23]。

磷块岩矿的类别与产地①

最大的氟磷灰石堆积体是位于希宾苔原(Хибинская Тундра, 在科拉半岛)的火成岩矿^[24-26]。该处已勘探了六个磷灰石-霞石矿区：库基斯武姆绰尔(Кукисвумчорр)、尤克斯波尔(Юкспор)、拉斯武姆绰尔(Расвумчорр)、萨阿姆(Саам)，库埃利波尔(Куэльпор)和叶诺-科夫道夫(Ено-Ковдов)，前三个矿正在开采。库基斯武姆绰尔山上矿床的厚度达200米，该矿由上层平均含29.1% P_2O_5 的富矿(70~80米)和下层含18% P_2O_5 的贫矿(120~130米)组成。

尤克斯波尔矿区的矿石中 P_2O_5 含量从9.5%到21.8%。矿体的垂直厚度达180米。

拉斯武姆绰尔矿由两个区段组成， P_2O_5 的平均含量是19.4~19.55%。该矿进行露天开采(在磷灰石环谷区)。

希宾矿区开采的初期矿石含 P_2O_5 32~34%，在“磷灰石(Апатит)”联合企业经营的35年多的期间内，已勘探出的区段蕴藏的矿石已基本采出。现在开采的矿石中 P_2O_5 平均含量是17.5~18%，这种矿象富矿一样，容易采用浮选法加工成 P_2O_5 含量不少于39.4%的高品位精矿。“磷灰石”联合企业的生产能力1967年是870万吨精矿，而在1970年增长到1450万吨精矿^[28]。

科利斯基(Когьский)磷灰石精矿是世界上生产肥料比较好的原料^[29,30]。叶诺-科夫道夫矿区的磷灰石-磁铁矿也具有工业价值。用磁选的方法从中提取出铁组分后，剩下含大约10.5% P_2O_5 的尾渣，尾渣进一步富集可以得到含25~35% P_2O_5 的精矿。苏联还在江布尔(Джамбул)、伊尔库次克等地区勘探出一些蕴藏量较小的磷灰石矿。

在瑞典^[31]位于北部和中部地区的火成磷灰石矿与磷块岩铁矿区相连接。在磷矿中磷灰石的含量是8~13%。在南非拥有接触型磷灰石矿(从辉石-磷灰石矿到含34~40.5% P_2O_5 的几乎纯的磷灰石)。在加拿大和南挪威蕴藏有为大家熟知的不太大的水热沉积磷灰石。挪威矿含40~41.8% P_2O_5 。在水热沉积磷灰石矿中以西班牙矿床的价值最大，其 P_2O_5 含量为34.4~42.6%。类似这样的矿床在中国江西省是与锰矿共生在一起的。采出的矿石含33% P_2O_5 。在巴西(米纳斯-吉拉斯)和乌干达(东非)拥有大型的磷灰石矿。

苏联沉积磷块岩矿床可分成两类^[5,32]：地台型和地槽型。

地台型矿的特点是矿层分布在很大的面积上，磷块岩的矿层是水平的且有脉石层的夹层，矿层的厚度不大(不超过5米)。

地槽型矿床延伸成脉状，其矿床构造复杂(矿层坡度很陡峭)，磷块岩层的厚度达15米，与磷酸盐-硅质岩石和磷酸盐-碳酸盐岩石交替排列。

两种类型的矿按磷块岩的状态又可分成：层状磷块岩，结核状磷块岩，粒状磷块岩和介壳石灰磷块岩^[33-35]。苏联地槽型的层状磷块岩的最大矿藏位于哈萨克斯坦的江布尔(卡拉-塔乌山)^[19,36]。这个区域最主要的矿区是：丘拉克-塔乌(Цулак-Тау)、阿克赛(Аксай)、贾

① 本节略有删节——译者注。

内塔斯(Джаньтас)、科克苏(Коксу)。该矿含 P_2O_5 为26%，倍半氧化物不超过2~3%。在个别区段矿石含 P_2O_5 36%，杂质白云石和硅酸镁(MgO 在3%以上)对矿石质量具有不良的影响。苏联还有一系列尚未开采的小型地台型层状磷块岩矿——斯捷尔利塔马克(Стерли-тамак)、沃尔(Воль)、霍普尔(Хопер)和奥博扬雷尔(Обояньрил)等。

结核磷块岩主要蕴藏在苏联的欧洲部分和哈萨克斯坦的西北部，这种磷矿含于石英-海绿石或石英砂粒和粘土中，成为不同形状和颜色的结核。有时候结核是由石灰石、粘土、石英和磷酸盐胶结而成的坚实的板石。结核磷块岩分成三种类型：(1)砂质结核磷块岩；(2)海绿石结核磷块岩；(3)粘土质结核磷块岩。

苏联磷块岩总藏量中约有60%是砂质磷块岩。最大型的砂质磷块岩矿藏位于阿克丘宾斯克州[新乌克兰(Ново-Украинск)、包格达诺夫(Богданов)、坎达加奇(Кандагач)]、库尔斯克州[施格雷(Мигры)、特鲁哈契夫(Трухачев)、克拉斯诺-波梁斯克(Красно-полянский)、斯沃博达(свобода)，其中施格雷矿正在开采]、布良斯克州[波尔平矿正在开采，此外还有科泽尔金(Козелкми)谢宁斯克(Сеннинск)、布尔科夫斯克-格拉任斯克(Бурковско-Глаженск)、托尔文斯克-涅特文斯克(Толвинско-Нетвенск)厂等]和卡鲁加州[波德布加(Подбуга)、斯洛鲍德-科托列茨(Слобод-котолеу)、贝奇基、诺沃谢尔金(Новоселкин)、特鲁凡诺夫(Труфанов)]。苏联欧洲部分的其它许多地区也有比较小型的砂质磷块岩矿藏。这些磷块岩的特点是 P_2O_5 的含量低(12~16%，最大为19.5~20%)，含有大量的不溶物(即不溶于酸的硅酸盐和二氧化硅约占30~50%)和数量不多的倍半氧化物(5~6%以下)。

海绿石磷块岩中含有的杂质主要是海绿石。这种磷块岩含有24%以下的 P_2O_5 (常常是18~20%)，20~33% SiO_2 和大量倍半氧化物(结核状或板状的含倍半氧化物12~15%，而风化了了的矿中则含20%以下)。现在开采的耶哥里耶夫斯克矿(莫斯科州)的上部矿层(梁赞层)是海绿石型的典型代表。

粘土质磷块岩 P_2O_5 含量最丰富(结核矿中含24~29%)，不溶于酸的残渣含量低(3~15%)。这种磷矿含有较多的方解石和较少的倍半氧化物(8%以下)。维亚特卡-卡马流域(基洛夫州)的磷矿和耶哥里耶夫斯克矿的下部矿层就是这种类型的磷块岩。这些大型的矿藏正在开采。

粒状磷块岩矿藏(塔吉克斯坦、东西伯利亚)没有工业价值。位于爱沙尼亚[马阿尔杜(Маарду)]、以及列宁格勒州(金吉谢普)的比较大的矿藏是介壳石灰磷块岩(这是一种含磷酸盐介壳的岩石层)。这类磷矿品位低(3~8% P_2O_5)，但易于富集而得到含 P_2O_5 达29%的精矿。

苏联磷矿产地分布不很均匀。对于生产磷块岩粉的原料分布得最为有利^[37]。在需要磷块岩粉的中央区(此处灰化土最多)，原料非常富裕。中央区的大型磷块岩矿也可以向磷块岩蕴藏量较少的其他地区供应磷块岩。

许多大的农业区，如像西伯利亚、乌克兰、高加索、远东等地区都没有具备工业价值的磷块岩矿。为数很多的俄罗斯地台型矿的磷块岩大多质量又比较低。

进一步研究众多的低品位磷块岩矿床的富集和利用是十分重要的，以期在肥料生产中为含磷矿物找寻新的出路。

现在供化学加工的原料基地主要是希宾磷灰石和部分卡拉-塔乌磷块岩。

磷灰石精矿被运往苏联欧洲部分的所有过磷酸钙工厂。其中某些企业与磷灰石矿产地的

距离是：文尼察厂为2581公里、彼尔姆厂为2777公里，康斯坦丁诺夫卡厂为2869公里，敖德萨厂 3019 公里。长距离运输磷灰石精矿将增加产品的成本。卡拉-塔乌大型磷块岩矿的开发可以保证以当地原料供应中亚细亚和南哈萨克斯坦各加盟共和国的过磷酸钙工厂，而不必再从苏联欧洲部分运送过磷酸钙，因而收到了很大的经济效益。

除了科拉磷灰石-霞石矿和卡拉-塔乌磷块岩矿之外，进行工业开采的原料还有阿克邱宾斯克磷块岩和维雅特斯克-卡姆斯克磷块岩。

在东西伯利亚和西西伯利亚一些暂时很少被勘测的磷酸盐原料矿床：别洛齐米斯克（Белозиминск）、布里亚特斯克（Бурятск）、奥舒尔科夫斯克（Омурковск）、西宾斯克（Сейбинск）、塔希塔戈尔斯克（Тамитагольск）以及其它矿床可供工业利用^[38]。在苏联已工业开采的磷酸盐矿藏已经可以保证用很多年了。

如果把维亚特斯科-卡姆斯科（Вятско-Камско）矿床利用起来的话，就可以把苏联中间区域和中心地带原料的运输距离减少1300~1500公里，而如果卡拉-塔乌和阿克秋宾斯克矿床的开采量增大后，便可使所有大量需要肥料的地区，路程在3000公里以上的磷酸盐原料的运输问题得到解决。

除苏联以外，最大的磷矿位于北非（突尼斯、阿尔及利亚、摩洛哥）、美国、太平洋上的某些群岛和约旦^[31]。

北非矿属于层矿，大多数磷块岩区是进行露天开采，矿中含23~33% P_2O_5 和1~2% R_2O_3 ，不经选矿即可使用。美国最重要的磷矿是佛罗里达磷块岩（含18.4~34% P_2O_5 和1.5~3% R_2O_3 ），低品位矿需进行富集。

田纳西矿床的磷矿含16%到23.8~29.8% P_2O_5 和5%以下的 R_2O_3 ，南卡罗来纳州产的磷块岩含大约26.6% P_2O_5 。在斯卡利斯特（Скалист）山麓（犹他州、爱达荷州、怀俄明州和蒙大拿州）蕴藏有平均含31.1% P_2O_5 和2~3% R_2O_3 的磷块岩层。在太平洋的马卡特阿岛（Makatea）、瑙鲁岛、大洋岛、安加乌尔岛和其他珊瑚岛上蕴藏有鸟粪石和在鸟粪石下面由于石灰石的置换作用而生成的交代磷块岩矿。磷矿的品位很高（ P_2O_5 达36.7~41.2%）。世界磷矿的地质储量接近4750亿吨，即大约为660亿吨 P_2O_5 。全世界具有工业价值的磷矿储量按1956~1957年的情况估计，约为260亿吨^[4,44]。

近年来，卡拉-塔乌矿区、金吉谢普及其它矿区内，由于旧有矿的扩大和新矿区的开发，磷块岩的开采量增大了。

由于在1970~1976年磷灰石的开采和磷灰石精矿的生产量已达到最大可能的量，因而今后含磷原料需要的增长就要靠相应地增加磷块岩的开采量来满足了。卡拉-塔乌矿区磷块岩矿的年开采量可能增加到1450万吨或330万吨 P_2O_5 。发展了维雅特斯克-卡姆斯克矿区，可以保证矿石年产量达250万吨 P_2O_5 。由于阿克邱宾斯克和别洛齐米斯克矿床的开发利用，也可能每年得到近100万吨 P_2O_5 。

磷 矿 的 用 途

绝大多数的磷矿用于生产无机肥料，小部分用于生产元素磷和含磷的工业产品，以及在冶金工业中用于黑色金属和有色金属的冶炼。

在冶金工业中，在高炉中熔炼磷铁和熔炼含磷低的铁矿，不能制得合格的托马斯含磷铸铁和铸造用含磷铸铁时，采用磷矿与铁矿的混合物作为高炉炉料。磷灰石-霞石矿在铸造业中用于制取含磷量高的金属，用于制取磷铜以及作为制造磷青铜时的脱氧剂等。

在冶金工业中采用的磷灰石-霞石矿含 P_2O_5 不低于28.5% (OCT18234-39)。

加工磷矿以制取肥料的主要目的是将不溶于水和土壤溶液的天然含磷化合物转变为可溶的状态。根据磷矿的性质,它们的矿物组成和化学组成,所得产品的用途以及技术经济条件的不同而采取不同的加工处理方法。一般,磷矿要预先经过磨细及干法或湿法分选、焙烧、浮选等方法富集。机械法(磨细)、物理-机械法(浮选)和化学法是最常用的几种方法。

少量的产品(磷块岩粉)是用机械法或物理-机械法加工得到的。化学法中用无机酸(主要是硫酸,其次是硝酸、盐酸和磷酸)处理磷矿是最广泛采用的方法。磷酸也是加工磷矿得到的中间产物。在有些情况下也采用盐酸。热法(电热法升华磷,用碱金属化合物和碱土金属化合物热分解、水热法脱氟)也是化学法中的一类,即在高温(1200~1800℃)条件下处理磷矿的方法。

磷块岩粉作为肥料用于酸性土壤,此外也用作过磷酸钙的中和剂(参阅第二十四章)。磷块岩粉施在被用作牧场和草场的泥炭土壤中也有效,在苏联其消耗量约占 P_2O_5 总消费量的10%。用来生产磷块岩粉的磷矿应当能溶解于酸性土壤溶液和稀的磷酸中。磷灰石矿、地槽型层状的卡拉-塔乌磷块岩和类似的磷块岩不具备上述性能,这类磷矿里所含的磷酸盐物质呈明显的结晶形式^[50,51]。

已经确定^[52,53],磷块岩的单元颗粒越细或它的总比表面积越大(参阅第二十四章),则它的化学活性和农业价值越高。耶哥里耶夫斯克、维亚特卡、波尔平、爱沙尼亚等地台型结核磷块岩和介壳磷块岩符合上述要求,适于生产磷块岩粉^[54-56]。

磷块岩粉常常作为就地使用的肥料(不需长途运输)。因此可以用一般机械选矿,甚至没有经分选的低品位矿都可用来生产磷块岩粉。采用化学法,尤其是酸法处理磷矿时,矿物杂质的组成具有很大的意义。含倍半氧化物组分的酸溶性矿物(霞石、海绿石、褐铁矿、高岭土)以及镁的化合物(白云石等)最有害。为了减少杂质含量,磷块岩矿需要进行富集^[57,58]。磷块岩的第一次富集是按粒度差别将矿石分开。比较大的部分(大块子)含 P_2O_5 一般较多,相应杂质含量较低。

对于卡拉-塔乌磷块岩、吉金谢普磷块岩^[64-66]第一次富集后的精矿可以用浮选法进行第二次富集^[59-63]。但这种方法尚未广泛用于另外一些矿区的磷块岩的富集。在实验室条件下采用浮选与磁力分离相结合以及采用静电的方法富集某些磷块岩矿均得到满意的结果。洛帕京斯克(Лопатинск)粗精矿,含7~10% Fe_2O_3 和3~4% Al_2O_3 ,可以采用磁力分离和浮选的方法富集^[67],得到的浮选精矿含28~28.3% P_2O_5 ; 2.2~2.4% Fe_2O_3 ; 1.1~1.2% Al_2O_3 。适合于化学加工的产品率为36~44%。

静电富集可能是比较经济的富集手段^[68,69]。在实验室用这种方法从含11.2% P_2O_5 的玛尔德矿制得含26~27% P_2O_5 的精矿,收率为86~87%。

已提出各种富集含炭磷块岩的方法,即煅烧并随之淬火^[70,71],洗涤除去以氢氧化物形式或碳酸化物形式(消化的同时进行碳酸化)存在的钙,再借氯化物或硫酸盐溶液在加压下萃取碳化物^[72,73],用氯或氯化氢进行氯化,并随之浸提生成的不挥发的氯化物等^[74]。

用化学法也可以将天然磷矿提纯。最初为了分离掉磷灰石矿里的霞石,提出用稀盐酸溶解霞石^[75,76]。后来发现,当用稀硫酸处理磨细了的卡拉-塔乌磷块岩时,白云石的分解速度很高,部分镁转入溶液,而含磷矿物却溶解得很少^[77-79]。用这种方法得到的精矿含29~30% P_2O_5 和只有0.5~1.0% CO_2 。在1200℃下煅烧15~30分钟也可使卡拉-塔乌磷块岩矿脱碳^[80]。

在350~400℃下用氯化氢加工磨细的磷块岩时^[81-83],将生成的 $FeCl_3$ 蒸汽和过剩的氯